

分类号: TS209
密 级: 公开

单位代码: 10363
学号: 2220530107

基于不同提取方法的杨梅核仁油品质特性分析及其 籽粕研究

Analysis of quality characteristics of bayberry kernel oil
based on different extraction methods and its seed meal
research

学生姓名:	杨云云
指导老师:	谢丹 副教授
专 业:	食品科学与工程
研究方向:	粮食油脂及植物蛋白工程

论文答辩日期: 2025 年 5 月 15 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 杨云云
日期： 2025 年 5 月 15 日

三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：杨云云

日期：2025 年 5 月 15 日

指导教师签名：[Signature]

日期：2025 年 5 月 15 日

基于不同提取方法的杨梅核仁油品质特性分析及其 籽粕研究

摘 要

随着杨梅消费量的增加，杨梅果核作为主要副产物被大量弃置，这不仅无法有效利用其潜在价值，还可能对环境造成污染。然而，杨梅核仁富含油脂、蛋白质等营养成分，具有较大的开发潜力。本研究旨在探讨不同提取方法对杨梅核仁油（BKO）品质特性及杨梅核仁脱脂粕（BKM）的影响。

（1）以杨梅核仁为原料，采用六种方法提取 BKO，分别为压榨法（CP）、直接有机溶剂提取（SE）、超声辅助正己烷提取（UAE）、汽爆预处理辅助正己烷提取（SEP）、水酶法（AE）和超临界 CO₂ 提取法（SFE）。研究分析了不同提取方法对 BKO 的化学成分、抗氧化活性和风味组成的影响。结果发现不同方法提取 BKO 的得率为 30.95%~49.49%；所有提取方法的酸价和过氧化值均符合标准食用油的的标准，C18:1 和 C18:2 是 BKO 中的主要脂肪酸。BKO 的总甾醇含量为 384.67~597.14 mg/100 g，其中 β -谷甾醇（284.66 mg/100 g~453.83 mg/100 g）是主要的植物甾醇。总生育酚含量为 632.09~1227.62 μ g/100 g，其中 α -生育酚（530.96~1080.31 μ g/100 g）含量最高。CP 法和 SFE 法所提取 BKO 的极性部分对 DPPH 自由基的清除能力较强。此外，BKO 中共鉴定出 67 种 VOCs，酯类和醇类 VOCs 种类占比较大，其

中 SFE 法所提取 BKO 的风味最丰富，其次是 CP 和 AE 法所提取的 BKO。可见，SFE 和 AE 法在提取 BKO 方面具有显著优势。另外，主成分分析表明，这些 VOCs 可以用来区分不同方法提取的 BKO。

(2) 利用超高液相色谱-四级杆飞行时间质谱方法，全面表征了 BKO 的脂质组成，并对各类脂质进行了定性与定量分析。结果共鉴定出 230 种脂质，涵盖 17 个亚类，其中甘油三酯含量的占比最大，其次是游离脂肪酸、甘油二酯、磷脂酰胆碱、磷脂酰肌醇和磷脂酰乙醇胺。进一步通过多元统计分析方法共筛选出 37 种显著性差异脂质，包括 31 种甘油三酯、3 种游离脂肪酸、2 种单甘油酯和 1 种甘油二酯。显著性差异脂质可用作潜在的生物标志物，用于揭示不同提取方法对 BKO 脂质组分变化的影响。研究结果为 BKO 的质量控制、掺假检测和品质鉴别提供了新的科学依据。

(3) 以脱脂后的 BKM 为原料，分析了其苦杏仁苷的含量及其分配规律。不同方法提取的 BKO 中苦杏仁苷含量为 64.83~92.83 $\mu\text{g/mL}$ ，而 BKM 中苦杏仁苷的含量为 26.12~33.58 mg/g ，表明杨梅核仁的苦杏仁苷主要集中在籽粕部分。经高温脱毒处理后，BKM 中的苦杏仁苷含量降至 1.85~3.28 mg/g ，减少了 90% 以上。对脱毒后的 BKM 进行基本成分分析，发现 SFE 法和 SEP 法提油获得的 BKM 的氨基酸总量较高。AE 和 SFE 提油获得的 BKM 的吸水指数较高，结合微观结构观察发现，SFE 法、UAE 法和 AE 法提油获得的 BKM 质量较好。通过气相离子迁移色谱分析这三种脱脂粕，共鉴定出 35 种

VOCs, AE 法提取 BKM 的 VOCs 最丰富, 酯类和萜烯类为主要风味成分。

通过比较多种油脂提取技术并综合分析, 发现不同提取方法对 BKO 的品质特性和 BKM 的营养价值具有显著影响。因此可根据实际需求选择合适的提取技术, 将 BKO 和 BKM 开发成高附加值的产品。

关键词: 杨梅核仁油, 提取方法, 风味成分, 脂质组学, 苦杏仁苷

Analysis of quality characteristics of bayberry kernel oil based on different extraction methods and its seed meal research

ABSTRACT

With the increase of bayberry consumption, bayberry kernel is largely discarded as a major by-product, which not only fails to effectively utilize its potential value, but also may cause pollution to the environment. However, bayberry kernel is rich in oil, protein and other nutrients, which has great development potential. The purpose of this study was to investigate the effects of different extraction methods on the quality characteristics of bayberry kernel oil (BKO) and the effect of bayberry kernel defatted meal (BKM).

(1) BKO was extracted from bayberry kernel by six methods: cold pressing (CP), direct organic solvent extraction (SE), ultrasound-assisted *n*-hexane extraction (UAE), Steam explosion pretreatment to assist *n*-hexane extraction (SEP), aqueous enzymatic extraction (AE) and supercritical CO₂ extraction (SFE). The effects of different extraction methods on the chemical composition, antioxidant activity and flavor composition of BKO were studied. The results showed that the yield of BKO extracted by different methods was 30.95%~49.49%. C18:1 and C18:2 are the main fatty acids in BKO. The total sterol content of BKO was 384.67~597.14 mg/100 g, and β -sitosterol (284.66~453.83 mg/100 g) was the main phytosterol. The total tocopherol content was

632.09~1227.62 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, and the content of α -tocopherol (530.96~1080.31 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) was the highest. The polar parts of BKO extracted by CP method and SFE method had strong scavenging ability to DPPH free radicals. In addition, a total of 67 VOCs were identified in BKO, and the types of esters and alcohols accounted for a large proportion. Among them, the flavor of BKO extracted by SFE method was the most abundant, followed by BKO extracted by CP and AE methods. It can be seen that SFE and AE methods have significant advantages in extracting BKO. In addition, principal component analysis showed that these VOCs could be used to distinguish BKO extracted by different methods.

(2) The lipid composition of BKO was comprehensively characterized by ultra-high liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, and various lipids were qualitatively and quantitatively analyzed. A total of 230 lipids were identified, covering 17 subclasses. Among them, triglyceride content accounted for the largest proportion, followed by free fatty acids, diacylglycerol, phosphatidylcholine, phosphatidylinositol and phosphatidylacetamide. A total of 37 significantly different lipids were screened by multivariate statistical analysis, including 31 triglycerides, 3 free fatty acids, 2 monoglycerides and 1 diacylglycerol. Significantly different lipids can be used as potential biomarkers to reveal the effects of different extraction methods on the changes of BKO lipid components. The results provide a new scientific basis for the quality control, adulteration detection and quality identification of BKO.

(3) The content and distribution of amygdalin in defatted BKM were analyzed. The content of amygdalin in BKO extracted by different methods was 64.83~92.83 $\mu\text{g}/\text{mL}$, while the content of amygdalin in

BKM was 26.12~33.58 mg/g, indicating that the amygdalin of bayberry kernel was mainly concentrated in the seed meal part. After high temperature detoxification treatment, the content of amygdalin in BKM decreased to 1.85~3.28 mg/g, which was reduced by more than 90%. The basic components of BKM after detoxification were analyzed, and it was found that the total amino acids of BKM obtained by SFE method and SEP method were higher. The water absorption index of BKM obtained by AE method and SFE method were higher. Combined with microstructure observation, it was found that the quality of BKM obtained by SFE, UAE and AE methods were better. A total of 35 VOCs were identified by gas phase ion migration chromatography analysis of these three defatted meals. The VOCs extracted by AE method were the most abundant, and esters and terpenes were the main flavor components.

By comparing and comprehensively analyzing various oil extraction techniques, it was found that different extraction methods had significant effects on the quality characteristics of BKO and the nutritional value of BKM. Therefore, BKO and BKM can be developed into high value-added products by selecting appropriate extraction technology according to actual needs.

KEY WORDS: Bayberry kernel oil, Extraction method, Flavor components, Lipidomics, Amygdalin

缩略词说明

缩略词	英文全称	中文全称
BKO	Bayberry kernel oil	杨梅核仁油
CP	Cold pressure extraction	压榨提取
SE	Direct organic solvent extraction	直接有机溶剂萃取
UAE	Ultrasound-assisted <i>n</i> -hexane extraction	超声辅助正己烷萃取
SEP	Steam explosion pretreatment to assist <i>n</i> -hexane extraction	蒸汽爆破预处理辅助正己烷萃取
AE	Aqueous enzyme extraction	水酶提取
SFE	Supercritical CO ₂ extraction	超临界 CO ₂ 萃取
FA	Fatty acyl	脂肪酰基类
GL	Glycerolipids	甘油脂类
GP	Glycerophospholipids	甘油磷脂类
SP	Sphingolipids	鞘脂类
ST	Sterol lipids	甾醇脂类
PR	Prenol lipids	异丙烯醇脂类
SL	Saccharolipids	糖脂类
PK	Polyketides	聚酮类
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl	2,2-二苯基-1-苦味酮
ABTS	2,2-Azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt	2, 2-连氮-双-（3-乙基苯并噻唑-6-磺酸）二铵盐阳离子
HS-GC-IMS	Headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry	离子迁移气相色谱法
VOCs	Volatile compounds	挥发性有机化合物
SFA	Saturated fatty acid	饱和脂肪酸
MUFA	Monounsaturated fatty acid	单不饱和脂肪酸

PUFA	Polyunsaturated fatty acid	多不饱和脂肪酸
PCA	principal component analysis	主成分分析
BKO1	Cold pressure extraction of BKO	压榨提取的 BKO
BKO2	Direct organic solvent extraction of BKO	直接有机溶剂萃取的 BKO
BKO3	Ultrasound-assisted <i>n</i> -hexane extraction of BKO	超声辅助正己烷萃取的 BKO
BKO4	Steam explosion pretreatment to assist <i>n</i> -hexane extraction of BKO	蒸汽爆破预处理辅助正己烷萃取的 BKO
BKO5	Aqueous enzyme extraction of BKO	水酶法提取的 BKO
BKO6	Supercritical CO ₂ extraction of BKO	超临界 CO ₂ 萃取的 BKO
UPLC-QTOF-MS	UPLC-quadrupole time-of-flight mass spectrometry	超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱
QC	Quality Control	质量控制
TIC	Total ion current chromatogram	总离子流图
MG	Monoglycerides	单甘油酯
DG	Diacylglycerol	二酰基甘油、甘油二酯
TG	Triacylglycerol	三酰基甘油、甘油三酯
FFA	Free fatty acid	游离脂肪酸
DGTS	Diacylglycerol trimethylhomoserine	二酰基甘油三甲基高丝氨酸
LPA	Lysophosphatidic acid	溶血磷脂酸
LPC	Lysophosphatidylcholine	溶血磷脂酰胆碱
LPG	Lysophosphatidylglycerol	溶血磷脂酰甘油
LPI	Lysophosphatidylinositol	溶血磷脂酰肌醇
PC	Phosphatidylcholine	磷脂酰胆碱
PE	Phosphatidylethanolamine	磷脂酰乙醇胺

PG	Phosphatidylglycerol	磷脂酰甘油
PI	Phosphatidylinositol	磷脂酰肌醇
FFA	Free fatty acid	游离脂肪酸
Cer	Ceramide	神经酰胺
Cert	Plant ceramides	植物神经酰胺
HexCer	Glycosphingolipids	糖鞘脂
CoQ	Coenzyme Q	辅酶 Q
HCA	Hierarchical cluster analysis	分层聚类分析
FC	Fold change	倍数变化
BKM	Bayberry kernel defatted meal	杨梅核仁脱脂粕
CP-BKM	Cold pressure extraction of BKM	压榨提取的 BKM
SE-BKM	Direct organic solvent extraction of BKM	直接有机溶剂萃取的 BKM
UAE-BKM	Ultrasound-assisted <i>n</i> -hexane extraction of BKM	超声辅助正己烷萃取 的 BKM
SEP-BKM	Steam explosion pretreatment to assist <i>n</i> -hexane extraction of BKM	蒸汽爆破预处理辅助 正己烷萃取的 BKM
AE-BKM	Aqueous enzyme extraction of BKM	水酶法提取的 BKM
SFE-BKM	Supercritical CO ₂ extraction of BKM	超临界 CO ₂ 萃取的 BKM

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
缩略词说明	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 杨梅核仁概述	1
1.2 BKO 的提取及其营养成分和健康效用	2
1.2.1 传统提取方法	2
1.2.1.1 压榨法	2
1.2.1.2 有机溶剂萃取法	2
1.2.2 新型提取方法	3
1.2.2.1 超声波/汽爆辅助己烷提取法	3
1.2.2.2 水酶法	3
1.2.2.3 超临界 CO ₂ 萃取法	4
1.2.3 BKO 的营养成分和健康效用	4
1.3 脂质组学研究进展	5
1.4 籽粕的加工下脚料综合利用	6
1.5 杨梅核仁中的苦杏仁苷研究进展	7
1.6 本课题的研究内容	7
1.7 本课题的研究意义	8
第 2 章 不同提取方法对 BKO 化学成分、抗氧化活性和风味的影响	10
2.1 引言	10
2.2 实验材料与仪器	11
2.2.1 实验材料与试剂	11
2.2.2 实验仪器与设备	11
2.3 试验方法	12
2.3.1 压榨法 (CP)	12
2.3.2 有机溶剂提取法	12

2.3.3 水酶法 (AE)	12
2.3.4 超临界流体萃取法 (SFE)	12
2.3.5 BKO 得率的计算	13
2.3.6 BKO 中酸价和过氧化值的测定	13
2.3.7 BKO 中总脂肪酸组分的测定	13
2.3.8 BKO 中微量物质含量的测定	13
2.3.8.1 植物甾醇	13
2.3.8.2 生育酚	14
2.3.9 BKO 清除自由基能力测定	14
2.3.10 BKO 的 HS-GC-IMS 分析	15
2.3.11 数据统计与分析	16
2.4 结果与讨论	16
2.4.1 不同方法提取的 BKO 得率	16
2.4.2 不同方法提取的 BKO 酸价和过氧化值	17
2.4.3 不同方法提取的 BKO 中的脂肪酸组成	18
2.4.4 不同方法提取的 BKO 中的微量物质组成	22
2.4.4.1 植物甾醇	22
2.4.4.2 生育酚	23
2.4.5 不同方法提取的 BKO 的 DPPH 组成	25
2.4.6 不同萃取方法对 BKO 的 HS-GC-IMS 分析	28
2.4.6.1 通过 HS-GC-IMS 检测挥发性有机化合物	28
2.4.6.2 BKO 的 VOCs 指纹图谱	34
2.4.6.3 BKO 通过 GC-IMS 的动态主成分分析	35
2.5 本章小结	36
第 3 章 不同方法提取的 BKO 脂质组学分析	38
3.1 引言	38
3.2 材料与方法	38
3.2.1 实验材料	38

3.2.2 实验试剂	38
3.2.3 实验设备	38
3.2.4 实验方法	39
3.2.4.1 样品制备	39
3.2.4.2 LC-MS 采集条件	39
3.2.4.3 脂质数据处理	39
3.2.4.4 统计分析	40
3.3 结果与分析	40
3.3.1 BKO 脂质的定性分析	40
3.3.1.1 总离子流图分析	40
3.3.1.2 QC 样本相关性分析	42
3.3.1.3 BKO 脂质结构的表征	42
3.3.2 BKO 脂质的定量	44
3.3.2.1 不同方法提取的 BKO 中脂质含量的定量分析	44
3.3.2.2 不同方法提取的 BKO 中游离脂肪酸的定量分析	45
3.3.3 不同方法提取 BKO 的脂质组学数据多元统计分析	48
3.3.4 BKO 中的显著差异脂质筛选	50
3.4 本章小结	53
第 4 章 杨梅核仁脱脂粕的脱毒效果及品质分析	55
4.1 引言	55
4.2 试验材料与仪器设备	55
4.2.1 药品与试剂	55
4.2.2 仪器与设备	55
4.3 实验方法	56
4.3.1 样本的制备	56
4.3.2 BKM 得率的测定	56
4.3.3 苦杏仁苷含量的测定	56
4.3.3.1 标准工作液的制备	56

4.3.3.2 BKM 中苦杏仁苷含量的测定	57
4.3.3.3 BKO 中苦杏仁苷含量的测定	57
4.3.4 BKM 的脱毒处理	57
4.3.5 脱毒后 BKM 的基本成分分析	58
4.3.6 脱毒后 BKM 的氨基酸组成分析	58
4.3.7 脱毒后 BKM 的吸水指数和微观结构的测定	58
4.3.8 BKM 的 HS-GC-IMS 分析	58
4.3.9 数据分析流程	59
4.4 结果与分析	59
4.4.1 脱脂方法对得粕率的影响	59
4.4.2 脱脂方法对苦杏仁苷含量的影响	60
4.4.2.1 BKM 和 BKO 中苦杏仁苷含量	60
4.4.2.2 杨梅核仁中苦杏仁苷含量的分配规律	61
4.4.3 BKM 的脱毒效果	62
4.4.4 脱毒后 BKM 的营养品质分析	63
4.4.4.1 脱毒后 BKM 的基本成分分析	63
4.4.4.2 脱毒后 BKM 的氨基酸组成分析	64
4.4.4.3 脱毒后 BKM 的吸水指数分析	65
4.4.4.4 脱毒后 BKM 的微观结构分析	66
4.4.5 脱毒后的 BKM 的风味成分分析	67
4.4.5.1 通过 HS-GC-IMS 检测 BKM 挥发性有机化合物	68
4.4.5.2 BKM 的 VOCs 指纹图谱	73
4.4.5.3 BKM 通过 GC-IMS 的动态主成分分析	74
4.5 本章小结	75
第 5 章 主要结论与展望	77
5.1 主要结论	77
5.2 创新点	78
5.3 展望	78

参考文献.....	80
攻读硕士学位期间发表的学术论文.....	97
致谢.....	98

第 1 章 绪论

1.1 杨梅核仁概述

杨梅是我国南方地区的重要果树，主要品种包括东魁和荸荠。果实通常于 5 月下旬和 7 月初成熟，主要产于中国的浙江和江苏，年产量约 70 万吨，其中，仙居县作为浙江省的主要杨梅产区之一，种植面积达到 14.2 万亩。杨梅果实成熟后呈紫红色，杨梅果实不仅美味，而且营养价值极高，它富含多种维生素、花青素、黄酮类等营养物质，对人体的健康有着积极的影响^[1,2]。杨梅果实及其种子的结构见图 1-1 所示，杨梅核占比杨梅果实的 10%左右。

除了果实的食用价值外，杨梅也是一种优质的油料作物，杨梅核占比杨梅果实的 10%左右，核仁的脂肪含量高达 60%，显著高于油菜籽和大豆油等传统油料作物^[3,4]。因此，杨梅核仁油（BKO）作为膳食油脂的补充资源具有潜在优势。其中 BKO 的脂肪酸含量特别是不饱和脂肪酸（82.2%~90.1%）含量^[5-8]较高，包括油酸（35.6%~49.6%）、亚油酸（34.0%~49.2%）及微量亚麻酸（0.1%~0.5%）等^[5,7-10]。此外，BKO 作为一种天然植物油，还富含生物活性化合物，如生育酚、多酚等^[11,12]。这些成分被认为具有抗氧化、抗菌、降血脂、调节血糖等生理功能，对人体健康有积极的影响^[13,14]。然而，目前对于 BKO 的提取以及对其生物活性成分和抗氧化活性的研究还相对有限。因此，深入研究 BKO 的提取方法和生物活性成分，对于开发新型药物、保健品和食品添加剂具有重要的理论和应用价值。

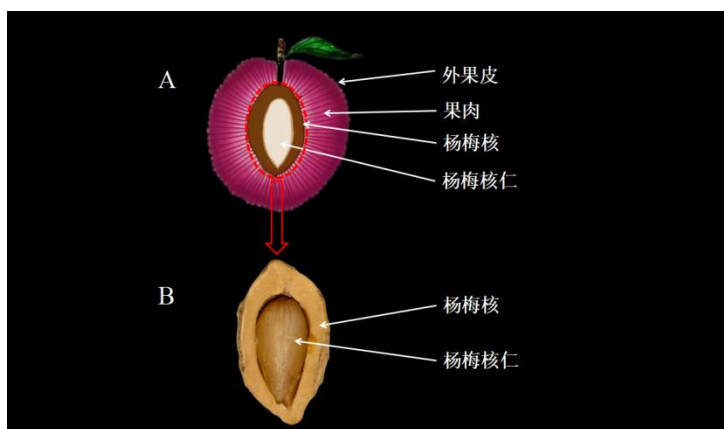


图 1-1 杨梅果实（A）和杨梅种子（B）的构造

Figure 1-1 Structure of bayberry (A) and bayberry seed (B)

1.2 BKO 的提取及其营养成分和健康效用

以杨梅核仁为原料提取 BKO，为食品加工业提供了新的油脂来源。近年来，油脂的提取技术各有不同，但它们的共同目标是确保油品质量，并减少杂质和溶剂残留。国内外学者已开发了多种油脂提取技术，包括传统的压榨法和有机溶剂萃取法，以及近年兴起的超临界 CO₂ 萃取法、水酶法、超声波辅助和汽爆预处理辅助提取法^[9,15,16]。随着人们对健康饮食的关注度不断提高，BKO 的营养价值研究利用也逐渐成为热点，有关 BKO 的营养成分分析、加工利用技术等方面的研究正在逐步展开^[17-19]。

1.2.1 传统提取方法

1.2.1.1 压榨法

压榨法通常应用于高油料作物，如油含量达到 30%~32% 的牡丹籽^[20]和 44%~51% 的南瓜籽^[21]。该方法通过机械压榨提取油脂，具有原理简便、可在室温下操作的优点。它能够保持油脂的天然香气，不使用有机溶剂，因此更加安全环保^[22]。然而，传统压榨法的提取率较低，存在一定局限性，更适合小规模植物油提取^[23,24]。目前，压榨法常作为溶剂提取的预处理步骤。

1.2.1.2 有机溶剂萃取法

有机溶剂萃取法是提取 BKO 的常用技术。在进行溶剂萃取前，杨梅核仁需要经过清洗、烘干和研磨等处理。处理后的核仁粉用有机溶剂如：正己烷、石油醚、乙醇等进行浸提，随后蒸发或蒸馏萃取剂，得到核仁油^[25]。这种方法操作简便，是目前广泛使用的传统制油技术^[26]。

索氏提取法是一种常见的有机溶剂萃取技术，广泛用于实验室中测定 BKO 的脂肪含量，但其缺点是过程较为耗时。夏其乐等人^[9]采用该方法从核仁中提取 BKO，并在乙醚萃取后通过真空旋转蒸发去除溶剂。陈建初等人^[27]使用乙醚进行索氏萃取，并分析了 BKO 的理化性质，得到了 67% 的得油率。Zhang 等人^[28]也应用索氏提取法提取 BKO，干燥至恒重后计算得率为 63%。张小东^[17]和徐敏^[18]分别使用石油醚进行索氏提取，得到的 BKO 得率分别为 38.38% 和 21.54%。现有文献中报告的杨梅核仁得油率差异较大，这可能与杨梅品种、生长环境、果实成熟度、溶剂种类及原料预处理方法等因素有关。

在工业提油过程中，为了实现大规模生产，己烷通常作为首选溶剂，因其良

好的脂肪溶解性、低沸点（63℃~69℃）、低蒸发潜热（330 kJ/kg）以及简便的分离回收特性^[29]。李罗明等人^[30]用正己烷浸提法提取 BKO，在 48.5℃、料液比 1:7.5（m/v）的条件下浸提 140 min，得油率为 62.52%。苗苗等人^[31]在此基础上，先对毛油进行过滤，之后进行脱胶、脱酸、水洗和真空干燥，最终通过脱色和脱臭处理得到精炼油，显著提高了油脂的品质。在溶剂浸提过程中，应精确控制温度和时间，以确保提取效果；精制时，需去除杂质和不纯物质，确保产品质量；检测时，需严格按照合格标准，保证产品的安全性和有效性^[32]。

1.2.2 新型提取方法

1.2.2.1 超声波/汽爆辅助己烷提取法

超声辅助提取法主要是超声波通过产生强烈的空化效应和搅拌作用，促使溶剂渗透破坏的细胞，从而缩短提取时间并提高油脂得率^[15]。该技术已在奇亚籽、南瓜籽等特殊植物籽油的提取中得到广泛应用^[33,34]。成纪予^[35]使用超声波辅助提取技术研究了不同因素对核仁出油率的影响，结果表明，在最佳条件下，BKO 的得率可达 58.75%。因此，超声辅助对于提取杨梅核仁中的油脂非常有效。

汽爆是一种典型的物理化学处理技术，通过高压将饱和蒸汽注入物料的细胞间隙和细胞内，随后迅速释放压力，使细胞内的高密度蒸汽快速膨胀，借助冲击波引发的机械剪切力破坏细胞结构并分离内部组织^[36,37]。蒸汽爆破处理具有低能耗、低成本和无污染等显著优势。近年来，蒸汽爆破技术也逐渐被应用于活性物质的提取领域，尤其是在黄酮、酚类等具有生物活性的天然产物的提取方面。尽管蒸汽爆破在生物质及活性物质提取中的应用日益广泛，但其作为油料作物预处理手段的研究仍处于起步阶段。目前，已有汽爆技术应用于芝麻、大豆、橄榄等作物加工过程中^[38]。Chen 等人^[39]研究了汽爆预处理对漆树果油提取的影响，结果显示，汽爆处理能够在果实表面形成裂纹和微孔，并有效减小颗粒尺寸。目前还未研究过汽爆辅助己烷提取 BKO 的相关研究，但汽爆作为一种高效且环保的物理化学处理技术，已在多种农作物加工和天然活性物质提取中取得了显著成果，其在油料作物的预处理领域具有较大的应用潜力，值得进一步深入研究和探索。

1.2.2.2 水酶法

水酶法是一种温和且高效的植物油提取技术，通过酶制剂的作用分离油脂并降解，使油料中的油脂得以释放，从而实现高效提取。此外，水酶法在提取油脂

的同时，还能保留植物中的优质蛋白质^[40]。

黄亚芳等^[41]通过实验选择纤维素酶作为酶制剂，最终确定酶添加量为 2%，料液比 1:4 (g/mL)。在 50℃、pH 4.8 的条件下，酶解 150 min，获得 BKO 的提取率为 50.67%。Zhang 等人^[28]利用响应面法对不同参数进行优化。研究表明，在纤维素和中性蛋白混合酶添加量为 3.17%、温度 51.6℃、料液比 1:5(g/mL) 条件下，提取 240 min，BKO 提取率为 31.15%。林弈琪等人^[42]首先用缓冲液稀释杨梅核仁粉，加入酸性蛋白酶反应后离心，继续用石油醚提取油脂，提取完成后蒸发残留溶剂，得到 BKO。陈潇逸等人^[43]在提取 BKO 前先采用微波预处理，然后加入纤维素酶和蛋白酶进行水解，经过试验优化，最终确定在 pH 6.5、复合酶添加量为 3.5%、料液比 1:3 (g/mL)、温度 50℃的条件下，酶解 90 min 时，BKO 的提取率可达到 53.79%。与单一酶相比，复合酶的提油效率更高。研究表明，水酶法能提取出具有清香气味和淡黄色泽的优质 BKO，其质量非常好，对后续生产过程具有重要意义^[15]。

1.2.2.3 超临界 CO₂ 萃取法

超临界 CO₂ 萃取技术被应用于多种植物籽油的提取，如葡萄籽油、山茶籽油、桑葚籽油等^[44-46]。该技术通过利用超临界 CO₂ 流体在临界点的溶解分离特性，有效萃取油脂。董迪迪等人^[47]使用超临界 CO₂ 提取 BKO，结合单因素实验和响应面分析优化工艺，获得了 89.73% 的萃取率。Xia 等人^[9,48]在超临界 CO₂ 提取 BKO 时，采用静态和动态萃取相结合的方式，在 45℃、35 MPa 的条件下进行静态萃取，再通过 4 L/min 的 CO₂ 流速进行动态萃取，最终达到 41.7% 的得油率。

超临界 CO₂ 萃取法是一种高效提取非极性成分的方法，具有工艺简单、绿色环保的优点，并可与溶剂萃取法和微波辅助提取法等方法结合。然而，该方法无法有效提取极性脂质伴随物，如磷脂。同时，超临界萃取设备较为复杂，成本高，能耗大，因此主要用于对质量要求较高的产品^[49]。

1.2.3 BKO 的营养成分和健康效用

BKO 的脂肪酸含量，尤其是不饱和脂肪酸 (82.20%~90.07%) 较高^[5-8]。不饱和脂肪酸是人体必需的营养成分，具有调节血脂和预防心脑血管疾病等多种健康益处。

BKO 的脂肪酸组成与 9 种常见植物油相似，具体情况见表 1-1。BKO 的饱

和脂肪酸主要包括棕榈酸（9.4%~12.7%）和硬脂酸（2.2%~5.2%），不饱和脂肪酸有油酸（35.6%~49.6%）、亚油酸（34.0%~49.2%）和少量亚麻酸（0.1%~0.5%）等。油酸被视作“安全脂肪酸”，通常用于评估食用油的品质。BKO 的油酸含量仅次于油茶籽油，在降低血清胆固醇、甘油三酯以及预防动脉粥样硬化方面具有积极作用^[50]。苗苗等^[31]的研究表明，BKO 的不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 77.35%，其中油酸含量为 44.79%。亚油酸是必需脂肪酸之一，参与前列腺素合成^[27]。油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸有助于哺乳动物多烯脂酸的合成，支持其保健功能^[17,51]。此外，BKO 还富含维生素 E（每 100 g 含 249.0 mg），以及磷脂、酚类等生物活性物质^[10-12]，但其具体成分和结构尚未完全鉴定，功效仍需进一步研究。

表 1-1 不同植物油的主要脂肪酸组成情况

Table 1-1 Main fatty acid composition of different vegetable oils

油脂名称	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	参考文献
杨梅核仁油	9.4%~12.7%	2.2%~5.2%	35.6%~49.6%	34.0%~49.2%	0.1%~0.5%	[5,7-10]
其 大豆油	8.0%~13.5%	2.0%~5.4%	17.0%~30.0%	48.0%~59.0%	4.2%~11.0%	GB/T1535-2017
它 花生油	8.0%~14.0%	1.0%~4.5%	35.0%~69.0%	13.0%~43.0%	≤0.3%	GB/T1534-2017
常 葵花籽油	5.0%~7.6%	2.7%~6.5%	14.0%~39.4%	48.3%~74.0%	≤0.3%	GB/T10464-2017
见 玉米油	8.6%~16.5%	≤3.3%	20.0%~42.2%	34.0%~65.6%	≤2.0%	GB/T19111-2017
食 米糠油	12.0%~18.0%	1.0%~3.0%	40.0%~50.0%	29.0%~42.0%	≤1.0%	GB/T19112-2003
用 芝麻油	7.0%~12.0%	4.5%~6.9%	34.4%~45.5%	36.9%~47.9%	-	GB/T8233-2018
植 油茶籽油	3.9%~14.5%	0.3%~4.8%	68.0%~87.0%	3.8%~14.0%	≤1.4%	GB/T11765-2018
物 菜籽油	1.5%~6.0%	0.5%~3.1%	8.0%~65.0%	9.5%~30.0%	5.0%~13.0%	GB/T1536-2021
油 核桃油	2.2%~10.0%	0.5%~6.0%	11.5%~35.0%	50.0%~70.0%	5.5%~18.0%	GB/T22327-2019

1.3 脂质组学研究进展

BKO 富含不饱和脂肪酸、植物甾醇和生育酚等营养成分，这些成分对健康具有重要作用。然而，传统的脂质分析方法可能无法全面揭示其复杂的脂质结构和生物功能。脂质组学作为一门新兴的研究领域，能够高效地分析复杂样本中的脂质成分，揭示其代谢途径和与健康的关系。因此，通过脂质组学的研究，可以更深入地探讨 BKO 中的脂质成分对人体健康的作用机制，并与其他食用油进行

比较。脂质可分为八种主要类型：脂肪酰基（FA）、甘油脂质（GL）、甘油磷脂（GP）、鞘脂（SP）、甾醇脂质（ST）、异丙烯醇脂质（PR）、糖脂（SL）和聚酮（PK）类^[52]。脂质组学是代谢组学的一个分支领域，最初由 Han 和 Gross^[53]提出，旨在系统研究脂类分子的组成、结构、功能以及其动态变化，是一门新兴的学科。脂质组学技术能够高通量地分析脂质分子的种类、含量和分布，为理解脂质代谢和功能提供了强有力的工具。近年来，脂质组学被广泛应用于食品科学领域，用于解析不同食品提取方法对脂质组成的影响，探索食品中脂质的营养和功能特性。脂质组学作为一门前沿科学技术，能够全面解析不同提取方法对 BKO 脂质组成的影响。通过脂质组学分析，可以详细了解 BKO 中脂肪酸、甘油三酯、磷脂和甾醇等主要脂质组分的变化，从而揭示其营养和功能特性的差异。这对优化 BKO 的提取工艺、提升其产品品质以及推动其在食品、医药领域的应用具有重要意义。

1.4 籽粕的加工下脚料综合利用

BKO 富含有益的脂质成分，但在提取过程中会产生大量籽粕作为副产品。近年来，杨梅核仁脱脂粕多用于制作饲料或肥料，供动物食用或用于菜园种植，其利用价值较低。同时，粕中含有一些抗营养因子，若不去除，可能影响后续加工和利用。随着人们对绿色健康食品需求的增加，企业在追求利润的同时，往往会对生产过程中产生的副产品进行再加工，实现更高价值的利用，从而避免资源浪费和环境污染^[12]。

Cheng 等^[7]的研究表明，杨梅果仁的贮藏蛋白主要以球蛋白形式存在，并富含多种氨基酸。黄亚芳^[54]的研究发现，杨梅核仁的蛋白质含量为 22%~26%，脱脂后的仁粕蛋白质相对含量明显增高。Cheng 等^[55]采用等电沉淀法从杨梅果仁脱脂粕中分离出果仁蛋白，结果显示，杨梅核蛋白的蛋白质含量超过 90%，而核仁脱脂粕蛋白质含量为 60.5%。这一结果表明，杨梅核仁脱脂粕在我国具备开发新型蛋白质来源的潜力。

此外，将杨梅核仁蛋白用于制备功能性多肽是一种可行的植物蛋白开发途径。植物源生物活性肽种类丰富，具有多种生物学功能。例如，富含谷氨酰胺的小麦肽具有抗菌和增强免疫力的作用^[56]；富含谷氨酸的核桃肽则表现出抗炎和抗氧化功能^[57]。因此，核仁蛋白可作为功能性食品成分，发挥其优良的生理效益^[58]。

朱俊朋等^[59]通过碱性蛋白酶水解杨梅核仁,制备的杨梅核仁多肽在清除羟自由基方面达到了 46.75%的高效率。研究表明, BKO 加工副产品提取植物蛋白的可行性较高。张文敏^[60]和刘川等^[61]通过实验表明, 杨梅核仁提取液具有防治肿瘤的功效,特别是对体外胃癌细胞表现出明显的抑制效果,且杀伤率随提取液浓度增加而增强,但其作用机制尚需进一步探讨。Huang 等^[62]采用斜面管法评估了杨梅核仁的抑菌能力,结果显示,杨梅核仁对除灰霉菌和尖孢镰刀菌外的其他真菌具有良好的抑制作用。此外,也有研究指出杨梅核仁脱脂粕提取物中含有酚类化合物,具有抑菌和抗氧化功能,能有效抑制结肠肿瘤和肠癌的发生^[63]。

总的来说, BKO 的加工副产物可以通过多种方法提取有益成分,实现资源的高效利用,并为未来农业、能源等领域带来新的发展机会。

1.5 杨梅核仁中的苦杏仁苷研究进展

苦杏仁苷属氰苷类物质,低含量的苦杏仁苷不仅有止咳平喘的效果,还具有抗氧化、抗肿瘤、调节免疫等功能^[59]。然而,苦杏仁苷水解产物苯甲醛和氢氰酸在高浓度下会导致中毒,甚至危及生命^[64]。夏其乐等^[65,66]深入研究了杨梅核仁苦杏仁苷提取物的生物活性和抗氧化性能,并评估其在小鼠体内的止咳效果。研究表明,该提取物具有良好的自由基清除能力,且与其浓度呈间接关系。王涛等^[67]通过实验确定,在最佳提取工艺下,苦杏仁苷的提取率为 93.80%。进一步研究发现,提取物对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基的清除能力分别为 261 mg/L 和 281 mg/L,显示出良好的抗氧化活性^[68]。这些研究表明,杨梅核仁加工副产物可用于提取苦杏仁苷,具有植物化学和天然药物领域的研究和应用潜力。

1.6 本课题的研究内容

本课题围绕 BKO 提取工艺与其脂质组分的关系展开研究,用六种方法从杨梅核仁中提取 BKO。评估不同提取方法对 BKO 化学成分和抗氧化活性的差异,并分析风味成分与提取方法的相关性。进一步利用脂质组学方法,分析不同方法提取的 BKO 中脂质组成有何差异,并筛选显著差异脂质分子,间接比较不同脂质组成的 BKO 氧化行为。最后对不同方法提取的脱脂粕进行结构分析。具体内容如下:

(1) 以杨梅核仁为原料,采用六种提取方法分别提取 BKO,确定了六种提取 BKO 的方法,分别是压榨法、有机溶剂直接提取、超声辅助提取、汽爆预处

理辅助提取、水酶法、超临界 CO₂ 法。对不同方法提取的 BKO 的产油率、脂肪酸组成、活性成分和抗氧化活性进行了分析。在此基础上, 采用 HS-GC-IMS 技术分析了 BKO 的挥发性有机物, 揭示了其香气特性, 为食品应用提供了依据。总体来说, 本研究为 BKO 的产业化生产和提取工艺优化提供了重要的参考。

(2) 利用基于 LC-MS/MS 的脂质组学方法探究不同方法提取的 BKO 的脂质组成。对 BKO 的脂质组成进行全面表征, 得到不同方法提取 BKO 的脂质组学图谱, 确定了脂质的定性与定量, 分析不同提取方法对 BKO 的脂质变化影响。采用多元统计分析方法筛选得到不同方法下的显著性差异脂质。

(3) 系统分析杨梅核仁脱脂粕中苦杏仁苷的成分及其迁移规律, 并采用浸泡高温脱毒法对杨梅核仁脱脂粕进行脱毒处理。通过对脱毒后的不同处理方法提取的杨梅核仁脱脂粕进行成分分析, 探讨其基本成分、吸水指数、微观结构以及氨基酸成分的变化。通过比较各提取方法的优缺点, 筛选出三种优选脱脂粕样品, 进一步进行风味成分分析, 为杨梅核仁的深加工及其价值提升提供理论依据和实用指导。

1.7 本课题的研究意义

BKO 作为一种未系统开发的新兴食品原料, 目前对 BKO 的研究和加工还存在着诸多不完善。本课题主要通过对不同提取方法对 BKO 品质特性的分析, 探索其高效利用途径, 并对其籽粕的再利用价值进行研究。首先, 杨梅核仁作为杨梅的副产品, 往往被废弃或低值化利用。通过比较压榨法、溶剂萃取法、水酶法、超临界 CO₂ 萃取法等不同提取技术对 BKO 品质的影响, 可以为优化提取工艺提供科学依据, 提升油脂的质量和产量。BKO 富含不饱和脂肪酸、天然抗氧化成分等, 具有潜在的营养和健康价值, 研究其品质特性有助于推动该油脂在食品及保健品等行业的应用。

此外, 提取过程中产生的杨梅核仁籽粕通常被视为废弃物, 但其粕中还含蛋白质、膳食纤维等成分, 具有可再利用的资源价值。通过对籽粕的研究, 可以为其在饲料、肥料、环保材料等领域的应用提供新的思路, 推动其高值化利用, 减少资源浪费, 促进农业循环经济的发展。综合来看, 本课题不仅有助于提升杨梅核仁的经济附加值, 推动地方特色农业的可持续发展, 还能够为植物油提取技术的创新和绿色产业链的构建提供重要的理论支持和实践指导。本课题的研究有如

下重要意义：

（1）探明六种提取方法提取 BKO，分析不同提取方法对油脂的品质如酸价、过氧化值、脂肪酸组成等，以及风味的影响，并探究其氧化稳定性，为 BKO 提取工艺的优化提供理论依据

（2）探究了不同提取方法对 BKO 中脂质代谢的影响，以及不同脂质组成的 BKO 的显著差异脂质变化，为不同方法提取下的 BKO 的品质区别提供了理论依据。

（3）研究了杨梅核仁脱脂粕的脱毒处理与成分分析，研究其风味成分。旨在提升杨梅核仁脱脂粕的安全性与营养价值，探索其在食品和保健品等领域的潜在应用。此外，研究结果有助于减少资源浪费，支持环境保护和可持续发展，为相关产业提供理论依据和技术支持。

第 2 章 不同提取方法对 BKO 化学成分、抗氧化活性和风味的影响

2.1 引言

杨梅果实富含多种维生素、花青素、黄酮类等营养物质，对人体的健康有着积极的影响^[1,2]。除了果实的食用价值外，杨梅也是一种优质的油料作物，杨梅核仁占完整杨梅核重量的 11.40%~16.35%，其脂肪含量高达 60%，显著高于油菜籽和大豆油等传统油料作物^[4,69]。其中 BKO 的脂肪酸含量特别是不饱和脂肪酸（79.52%~87.22%）含量较高^[50,70]，包括油酸、亚油酸及微量亚麻酸等。BKO 作为一种天然植物油，富含生育酚、多酚等生物活性成分，具有抗炎、抗菌、抗氧化、降血脂和调节血糖等健康益处^[11,12,14]。然而，目前对 BKO 提取方法及其生物活性研究较为有限。因此，深入研究 BKO 的提取方法和生物活性成分，对于开发新型药物、保健品和食品添加剂具有重要的理论和应用价值。

一般来说，合适的提取方法可以有效提高油的质量，减少营养成分的损失^[71]。对于 BKO 的提取方法，传统的方法包括压榨法（CP）和有机溶剂（正己烷）萃取（SE）。通过 CP 法获得的油没有溶剂污染，能有效保存脂溶性营养成分、色泽、风味，生产成本低。这种简单而安全的机械过程，是目前最常见的提油方法。然而，使用这种方法获得的产油率和生物利用度较低，损耗较大，因此逐渐被新兴的提取方法所取代^[72]。溶剂提取中，正己烷常被应用于油脂的提取，且提取植物的生物活性成分的同时保持其分子和结构属性^[73]。但溶剂提取法较耗时，并且伴随着有机溶剂残留物，这降低了油的安全性^[74]。随着时代的更迭，超临界流体萃取法（SFE）、水酶法（AE）、超声辅助正己烷萃取法（UAE）及汽爆辅助正己烷萃取法（SEP）也常被用于植物油料的提取。SFE 和 AE 提取油脂的同时能保留优质的植物蛋白^[75,76]。与传统方法相比，该技术具有设备更简单、运行成本更低、低温提取，最大限度地减少脂溶性生物物质的过度氧化等优点。由于该技术效率高，能耗低，因此还可以进行工业化和大规模生产，更符合绿色环保理念^[77]。BKO 作为一种特种籽油虽然来源丰富，但至今还未探索出最佳提取工艺。在已有研究中，Zhang 等^[28]采用 AE 提取 BKO，并得出了最佳提油条件；陈潇逸

等^[43]采用微波辅助水酶法提取以提高核仁提油率，成纪予等^[10]也利用超声波辅助提取技术提取 BKO。黄亚芳等^[54]曾以杨梅核仁为原料，比较 SFE、SE 和 AE 三种方法提取油脂的效率、理化指标及脂肪酸组成。目前已有研究主要集中于杨梅核仁的提油率，还未关注到其它的有益微量伴随物成分。此外，风味是负责食品整体独特感官特性的最重要成分之一^[78]，其对于评估新鲜度或加工产品的营养价值和品质很重要。在已有研究中^[79,80]，大多是对杨梅果实的风味成分分析，还未有对 BKO 的风味进行系统分析。

本研究旨在探索 BKO 的不同提取方法，确定从杨梅核中提取的油的脂肪酸谱，以及植物甾醇和生育酚含量的组成，评估其抗氧化等生物活性。此外，采用气相离子迁移色谱（HS-GC-IMS）分析研究 BKO 挥发性化合物（VOCs）及其差异，以评价仁油的质量。旨在为杨梅核仁在深加工领域的综合开发利用提供理论和科学依据。

2.2 实验材料与仪器

2.2.1 实验材料与试剂

杨梅种子于 2022 年 9 月从中国浙江省仙居县收获，品种属东魁。去除果肉和果壳以获得核仁，将核仁干燥至含水量低于 5%。正己烷、甲醇、乙酸乙酯等试剂均为分析试剂级，购自国药化学试剂有限公司。

预处理方法 I：将杨梅核仁于鼓风干燥箱干燥处理后 5~8℃储存备用。该方法用于 CP、SEP、SFE。

预处理方法 II：将杨梅核仁干燥处理并于食品研磨机研磨，然后用 40 目筛筛分以获得均匀的粒度。粉碎后放于 5~8℃下储存备用。该方法用于 SE、UAE、AE。

2.2.2 实验仪器与设备

DHG-9030A 鼓风干燥箱、干式氮吹仪购于上海器械有限公司；ST-528 食品研磨机购于瑞安器械有限公司；SUNZ-M23 螺杆压榨机购于深圳潍坊川泰机械有限公司；756 紫外可见分光光度计购于上海棱光技术有限公司；SFE220-50-0.5 型超临界 CO₂ 萃取设备购于南通仪创有限公司；2695、1260 高效液相色谱仪购于美国 Waters 公司；Agilent 8890 气相色谱仪、Trace GC-Ultra 气相色谱仪购于

美国 ThermoFisher 公司; QBS-80 汽爆机购于清正生态科技有限公司; HS-GC-IMS 购于德国多特蒙德公司。

2.3 试验方法

2.3.1 压榨法 (CP)

在室温下通过螺杆压榨机以 20 rpm 螺杆速度压制预处理方法 I 下的杨梅核仁 (100 g)。研磨后过滤去除固体残留物, 得到压榨油, 滤饼粕收集密封储存。

2.3.2 有机溶剂提取法

(1) 直接溶剂提取法 (SE): 参考 Li^[73]、李罗明等人^[30]的方法并加以改进, 将预处理方法 II 下的杨梅核仁加入正己烷混合 (1:7.5) (m/v), 在 48.5°C 下加热并搅拌 140 min, 提取完成后进行多次抽滤至滤液澄清, 移至旋蒸瓶通过旋转蒸发仪进行真空旋蒸, 在干式氮吹仪中吹去残留溶剂, 回收油样并称重。滤饼粕密封储存。

(2) 超声预处理辅助己烷提取法 (UAE): 参考成纪予等人^[35]的方法, 称取预处理方法 II 下的杨梅核仁 10 g 于锥形瓶中并加入正己烷, 在设定的频率、功率和时间进行超声处理。超声结束后真空抽滤, 并在 40°C 旋转蒸发除去溶剂, 氮吹后称量并计算油得率。滤饼粕密封储存。

(3) 汽爆预处理辅助己烷提取法 (SEP): 参考 Farias 等人^[81]方法, 称取预处理方法 I 下的杨梅核仁 100 g 备用, 将蒸汽爆破设备设定稳压时间 30 min 和汽爆压力 1 MPa, 进行蒸汽爆破。收集蒸汽爆破后的样品, 放置烘箱于 55°C 下烘 12 h, 再用 2.3.2 (1) 的方法继续提取 BKO。

2.3.3 水酶法 (AE)

参考林弈琪^[42]、姜慧仙等^[82]的方法并略作修改, 将预处理方法 II 下的杨梅核仁与 pH 缓冲剂以 1: 6 混合均匀, 常压蒸汽处理 20 min 后冷却, 加入 1% 酸性蛋白酶, 45°C 水浴酶解 1 h, 升温至 55°C 酶解 3 h, 再升温至 95°C 保持 10 min 灭酶, 冷却至室温, 于 3000 r/min 下离心 15 min, 取液相层转移至烧杯中, 得到 BKO。滤饼粕密封储存。

2.3.4 超临界流体萃取法 (SFE)

参考 Xia^[9]、董迪迪等人^[47]的方法略作修改, 称取 150 g 预处理方法 I 下的

杨梅核仁放于超临界 CO₂ 萃取系统。在 0.5 L 反应釜中以 35 MPa 的真空压力,以 0.45 L/min 的流速注入 CO₂。热交换器和分离器的温度分别设定为 50℃和 40℃,共萃取 2 h,得到 BKO。回收 0.5 L 反应釜中的滤饼粕密封储存。

2.3.5 BKO 得率的计算

BKO 的得率根据下列公式计算:

$$\text{杨梅核仁油得率 (\%)} = \frac{\text{提取杨梅核仁油质量 (g)}}{\text{原料杨梅核仁质量 (g)}} \quad (\text{公式 2-1})$$

2.3.6 BKO 中酸价和过氧化值的测定

分别参考 GB5009.229-2016 和 GB5009.227-2023 测定油样的酸价(mg KOH/g)和过氧化值 (meq O₂/kg)。

2.3.7 BKO 中总脂肪酸组分的测定

参照 GB5009.168-2016, 用气相色谱法对 BKO 的脂肪酸组成进行分析, 参考 Yin 等^[83]报道的方法, 略作修改, 具体如下:

取约 50 mg 待测样品于螺旋口试管中, 加入 2 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液, 置于 65℃水浴中甲酯化 30 min。取出后冷却, 加入 2 mL 25%三氟化硼-甲醇溶液, 继续在 70℃水浴中甲酯化 5 min。冷却后加入 2 mL 色谱级正己烷, 振荡 3~4 min 提取脂肪酸甲酯, 再加入 4 mL 饱和氯化钠溶液促进分层。静置后取上层液转移至 1.5 mL 离心管, 加入无水硫酸钠, 在 10000 rpm 下离心 5 min 脱水。过膜后, 移入样品瓶进行气相色谱分析。以面积归一化法定量测定单个脂肪酸占总脂肪酸质量的百分比。

2.3.8 BKO 中微量物质含量的测定

2.3.8.1 植物甾醇

参考毛家辉^[84]的实验方法并加以改进, 采用气相色谱法进行测定。准确称取 BKO 0.5 g (精确到 0.001 g), 加入 0.5 mL 1 mg/mL 的 5 α -胆甾烷醇 (内标, 溶解于正己烷) 后, 再加入 5 mL 1 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液, 置于 90℃水浴中加热 60 min。待样品冷却后, 加入 3 mL 水和 2 mL 正己烷, 离心并取上清液过膜移进样品瓶。通过混合甾醇标准品和气相色谱分析确定甾醇的种类, 并以内标与样品峰面积比值计算甾醇含量。

2.3.8.2 生育酚

参考 Plozza 等^[85]实验方法并略作修改, 采用高效液相色谱进行测定。准确称取 0.5 g BKO (精确至 0.001 g) 于试管, 加入 0.01 g 抗坏血酸, 再加入 5 mL 的氢氧化钾-乙醇溶液, 60°C 水浴皂化 1 h, 冷却后加入纯水与之混合, 接着用 10 mL 正己烷分三次提取, 第一次提取, 加入 5 mL 己烷提取, 涡旋震荡吸取上层溶液于新试管中; 第二次提取, 加入 2.5 mL 己烷提取, 涡旋震荡吸取上层; 第三次同二, 将三次己烷提取液合并, 随后用水洗涤至中性, 吸取下层水相并丢弃。使用无水硫酸钠干燥有机相后进行过滤, 将有机溶剂通过真空旋转蒸发去除。最后, 使用甲醇溶解残留物, 经过 0.22 μm 有机滤膜过滤后, 将溶液转移至样品瓶中定容至 2 mL, 4°C 储藏。以色谱级甲醇为溶剂, 配制混合生育酚标准品。按不同浓度稀释后, 进行样品进样分析并绘制标准曲线。通过保留时间确定生育酚种类, 并根据标准曲线计算其含量。

2.3.9 BKO 清除自由基能力测定

BKO 清除自由基能力测定参考刘慧敏^[86]、Szydlowska 等^[87]的实验方案, 并进行适当修正。样品制备如下:

极性萃取液: 取 2.0 g 左右 BKO (精确至 0.001 g) 与 5 mL 甲醇混合, 混合液避光振荡 20 min, 离心分离, 移取上清液, 重复 3 次, 合并提取液并于 -20°C 下保存。非极性萃取液: 称取萃取残余液 200 μL , 加入 5 mL 乙酸乙酯混合均匀, 备用。全油样液: 称取适量 BKO 0.15 mg (精确到 0.001 g), 加入 10 mL 乙酸乙酯混合均匀, 备用。实验用水溶性生育酚 (Trolox) 作为标准品进行分析。

参考 Espín 等^[88]方法略作修改, 用甲醇溶解 DPPH 自由基, 配制浓度为 0.1 mmol/L 的 DPPH 溶液。取 2 mL 稀释样品与 2 mL DPPH 溶液混合, 置于暗处反应 2 h 后, 在 517 nm 下测定吸光度。计算参考龚文静等^[89]的研究, 利用 Trolox 浓度与清除率的标准曲线, 求得 Trolox 等效抗氧化活性, 结果以 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g}$ 油表示。采用乙酸乙酯配制 DPPH 自由基反应液, 检测非极性部分及全油样品的自由基清除能力, 测试方法与甲醇溶解 DPPH 溶液的步骤相同。

图 2-1 为极性部分的 DPPH 法甲醇体系的标准曲线。线性拟合方程为 $y=0.5483x+0.0105$, $R^2=0.9991$; 非极性部分和全油的抗氧化能力根据图 2-2 所示的 DPPH 乙酸乙酯体系标准曲线计算。线性拟合方程为 $y=13.447x+0.0025$,

$R^2=0.9949$ 。

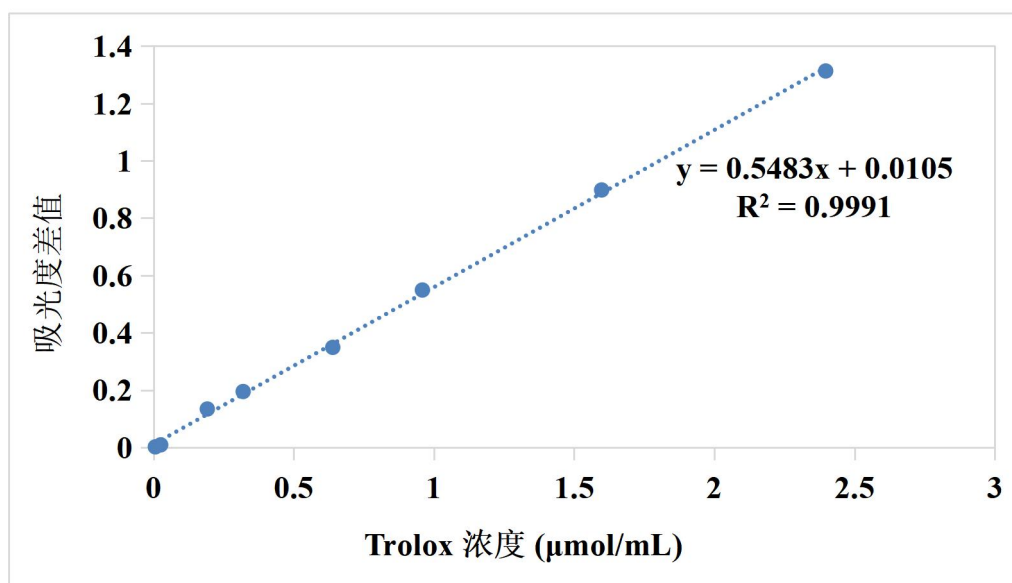


图 2-1 Trolox 清除 DPPH 自由基（以甲醇为反应介质）标准曲线

Figure 2-1 Trolox standard curve of DPPH radical removal (with methanol as the reaction medium)

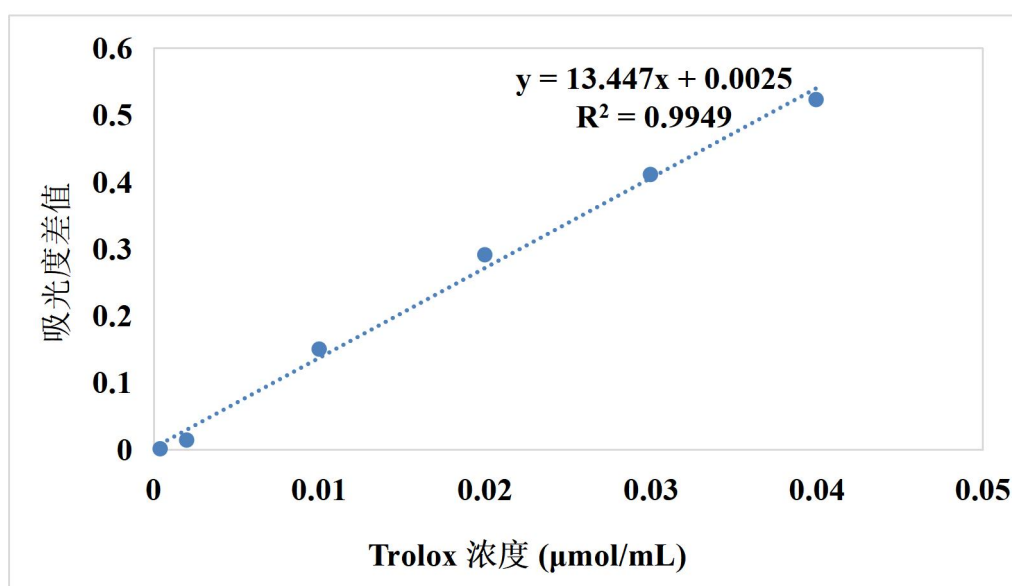


图 2-2 Trolox 清除 DPPH 自由基（以乙酸乙酯为反应介质）标准曲线

Figure 2-2 Trolox standard curve for clearing DPPH radical (with ethyl acetate as the reaction medium)

2.3.10 BKO 的 HS-GC-IMS 分析

采用 HS-GC-IMS 检测 6 种提取方法下 BKO 样品中的 VOCs。参考 Zheng

等^[90]方法略作修改, 将 1 g 油样放入 20 mL 顶空瓶中, 在 80°C 下以 500 rpm 的搅拌速度孵育 20 min。然后, 在 85°C 时使用加热注射器将顶空样品 (0.5 mL) 加入注射端口, 化合物的分离是使用色谱柱 (WAX, 15 m×53 mm×1 μm), 温度为 60°C, 而离子迁移率光谱温度设置为 45°C 高纯氮气作为载气, 梯度为 2 mL/min, 2 min, 10 min 内增加到 10 mL/min, 20 min 内增加到 100 mL/min, 100 mL/min 保持 20 min。漂移气体流量保持在 150 mL/min。

结合保留指数、保留时间和相对迁移时间, 对 BKO 样品中的 VOCs 进行了定性表征。使用该仪器的分析软件对 VOCs 进行了多种不同的分析。指纹和不同的基本光谱图分别使用画廊图和报告器插件进行分析。

2.3.11 数据统计与分析

对所有油样的理化性质和脂肪酸组成进行了三次测试。采用 SPSS 26.0 统计软件进行单因素方差分析和 Tukey 检验。在 $p<0.05$ 时建立了显著差异。用 Origin 软件绘制图。GC-IMS 数据使用支持软件 (G.A.S., Dortmund, Germany) 的插件进行分析。

2.4 结果与讨论

2.4.1 不同方法提取的 BKO 得率

由图 2-3 可看出, 不同方法所提 BKO 的得率浮动在 30.95%~49.49%, BKO 得率按照如下顺序排列: UAE (49.49%) > SFE (48.33%) > AE (46.85%) > SE (46.71%) > SEP (45.64%) > CP (30.95%)。有机溶剂可以更有效地从杨梅核仁中提取 BKO, 其中, UAE 获得最高的 BKO 得率 (49.49%), SFE 提取次之 (48.33%), 可见超声的空化作用可以有效的将 BKO 萃取得更彻底^[91]。SFE 提取的 BKO 中杂质少, 安全环保且得率较高。反之, CP 提取 BKO 得率最低, 仅为 30.95%; 这可能是由于 CP 在滤饼和设备中残留较多油脂。SE 和 SEP 提取得率相近。汽爆预处理可以使籽粕蛋白质的功能性质得到提高, 通过改变蛋白质的聚集状态, 增加了籽粕蛋白质的溶解性、起泡特性和乳化特性^[92]。但是蒸汽爆破过程中会产生大量的水蒸气, 导致核仁含水量过高, 在本实验中会对提油效率产生一定影响。虽然统计学分析表明两者得油率并无显著性差别 ($p<0.05$), 但是汽爆预处理脱脂后的籽粕效益颇多, 有利于未来对籽粕的应用研究。AE 提取

BKO 得率相对较高（46.85%），酶可以降解油籽细胞中的大分子复合物，从而油的组织结构破坏，由于油和水的密度不同，以及不同油籽成分对油和水的亲和力不同使得油被分离出来^[93]。同时，水酶提取在能耗、环境等方面具有显著优势^[94,95]。以上所采取的提取方法均可不同程度得提取出 BKO，相比其它特种籽油的得油率，如亚麻籽油（30.4%~32.9%）和葡萄籽油（11.5%~17.5%）^[96,97]，可见杨梅核仁是一种高油含量的特种籽油。未来可以作为具有竞争优势的一种新型油料资源。

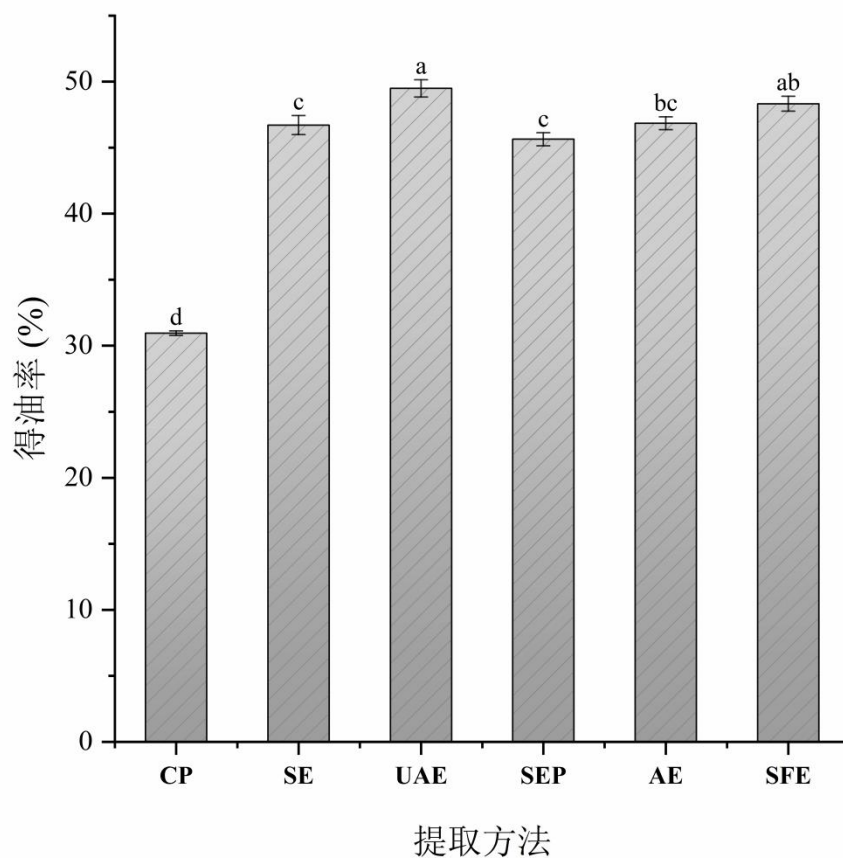


图 2-3 不同方法所提取 BKO 得率（%，wt）

Figure 2-3 Yield (%，wt) of BKO by different methods

注：不同小写字母代表不同处理间存在显著性差异（ $p<0.05$ ），下同。

2.4.2 不同方法提取的 BKO 酸价和过氧化值

酸价和过氧化值是判断食用油品质的重要指标之一。如表 2-1 所示，CP（0.41 mg KOH/g）和 SFE（0.39 mg KOH/g）方法提取油的酸价较低，这是因为这两种

方法避免了高温，较好地保留了油脂的天然成分。相比之下，SE、UAE 和 SEP 法由于温度和溶剂较高而具有较高的酸价。AE 法提取的 BKO 酸价最高，这与 Balvardi 等^[98]提取杏仁油的结果一致。此外，所有提取方法的酸价均符合 GB2716-2018《食品安全国家标准植物油》的要求。

实验分析表明，SE (5.84 meq O₂/kg) 和 UAE (5.81 meq O₂/kg) 方法提取油的过氧化值明显高于其他方法。SFE 提取油的过氧化值也高于 CP 和 AE，这与 Yang 等^[99]的研究结果一致。此外，CP 和 AE 由于操作温和，能有效避免氧化反应的发生，不会显著造成油品氧化。各提取方法下的过氧化值均符合 GB2716-2018。

2.4.3 不同方法提取的 BKO 中的脂肪酸组成

对不同方法所提取的 BKO 经甲酯化后进行气相色谱分析，根据 37 种脂肪酸甲酯混合标准品中各脂肪酸的出峰时间，确定其脂肪酸组成，BKO 总脂肪酸组成如表 2-2 所示，通过与标品对照，共在 BKO 中检测到 13 种脂肪酸，分别为十二烷酸 (C12:0)、豆蔻酸 (C14:0)、十五烷酸 (C15:0)、棕榈酸 (C16:0)、棕榈油酸 (C16:1)、十七烷酸 (C17:0)、硬脂酸 (C18:0)、油酸 (C18:1)、亚油酸 (C18:2)、亚麻酸 (C18:3 n-6)、 α -亚麻酸 (C18:3 n-3)、二十碳一烯酸 (C20:1)、芥酸 (C22:3)。同时，表中也列出了每一种 BKO 中饱和脂肪酸 (SFA)、单不饱和脂肪酸 (MUFA)、多不饱和脂肪酸 (PUFA) 的含量。根据表中脂肪酸含量将棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸含量单独列出对比柱状图，如图 2-4。

由表 2-2 和图 2-4 可知，BKO 中脂肪酸组成丰富，采用气相检测到所有提取的 BKO 中脂肪酸总数为 13 种。C16:0、C18:0、C18:1、C18:2 均是 BKO 中主要的脂肪酸，含量高于 2%，这些结果与前期他人的研究一致^[7]。BKO 中富含油酸 (C18:1) 和亚油酸 (C18:2)，其占总脂肪酸比例高达 85% 以上，其次为棕榈酸 (C16:0) 和硬脂酸 (C18:0)，作为一种特种籽油，其单不饱和脂肪酸含量较大豆油、花生油、杏仁油等普通植物籽油的高^[100-103]。亚麻酸和花生一烯酸含量较低。BKO 中不饱和脂肪酸含量大于 85%，饱和脂肪酸 (SFA) 含量小于 15%。CP 所提取的 BKO 不饱和脂肪酸含量最高可达 89%。SE 提取的 BKO 中棕榈酸和饱和脂肪酸 (SFA) 含量显著高于 CP ($p<0.05$)。值得注意的是，CP 提取的

BKO 中亚油酸和多不饱和脂肪酸 (PUFA) 含量显著高于其他方法 ($p<0.05$)。这与 Lužaić等^[104]研究 CP 提取向日葵籽油的结果一致。此外, 在硬脂酸、棕榈酸、亚麻酸和饱和脂肪酸 (SFA) 方面, 几种提取方法之间的差异相对较小。综上所述, 可以注意到, 不同提取方法对脂肪酸组成的影响不大。因此将进一步对六种提取方法下的 BKO 中的微量成分进行分析。

表 2-1 不同提取方法的 BKO 酸价和过氧化值

Table 2-2 Acid value and peroxide value of BKO extracted by different methods

指标	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
酸价 (mg KOH/g)	0.41±0.03 ^c	0.51±0.02 ^b	0.46±0.02 ^{bc}	0.49±0.03 ^b	0.59±0.04 ^a	0.39±0.01 ^c
过氧化值 (meq O ₂ /kg)	4.14±0.06 ^d	5.84±0.09 ^a	5.81±0.12 ^a	4.93±0.11 ^b	3.97±0.05 ^d	4.66±0.07 ^c

表 2-2 不同提取方法的 BKO 脂肪酸组成 (%, wt)

Table 2-2 BKO fatty acid composition (%, wt) of the different extraction methods

脂肪酸	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
C12:0 十二碳酸 (月桂酸)	0.01±0.01 ^{ab}	0.01±0.00 ^a	-	-	0.01±0.01 ^{ab}	-
C14:0 豆蔻酸 (肉豆蔻酸)	0.03±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a
C15:0 十五烷酸	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a
C16:0 棕榈酸	8.43±0.01 ^b	10.05±0.19 ^a	9.80±0.02 ^a	10.40±0.01 ^a	10.11±0.20 ^a	10.35±0.48 ^a
C16:1 棕榈一烯酸 (棕榈油酸)	0.97±0.01 ^a	0.73±0.07 ^b	0.67±0.00 ^b	0.91±0.07 ^a	0.73±0.07 ^b	0.91±0.07 ^a
C17:0 十七烷酸	0.03±0.00 ^b	0.04±0.00 ^a	0.04±0.00 ^a	0.02±0.00 ^c	0.04±0.00 ^a	0.02±0.01 ^c
C18:0 硬脂酸	2.63±0.02 ^d	3.59±0.01 ^b	3.55±0.00 ^c	3.58±0.02 ^{bc}	3.61±0.02 ^b	3.75±0.01 ^a
C18:1 油酸	47.62±0.42 ^{abc}	47.18±0.45 ^{bc}	47.67±0.03 ^{ab}	46.94±0.13 ^c	47.24±0.39 ^{abc}	47.92±0.02 ^a
C18:2 亚油酸	39.51±0.11 ^a	37.09±0.17 ^c	36.99±0.01 ^c	37.86±0.01 ^b	37.01±0.11 ^c	37.19±0.03 ^c
C18:3 n-6 亚麻酸	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a

续表 2-2

C18:3 n-3	α -亚麻酸	0.15±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a	0.15±0.00 ^a	0.11±0.00 ^a
C20:1	二十碳一烯酸（花生油酸）	0.24±0.01 ^b	0.28±0.01 ^a	0.29±0.00 ^a	0.28±0.00 ^a	0.28±0.02 ^a	0.23±0.00 ^b
C22:1	芥酸	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a	0.03±0.00 ^a
Σ SFA	饱和脂肪酸	11.14±0.03 ^c	13.74±0.20 ^{ab}	13.44±0.02 ^b	14.05±0.03 ^{ab}	13.81±0.21 ^{ab}	14.18±0.49 ^a
Σ MUFA	单不饱和脂肪酸	48.72±0.41 ^{ab}	48.22±0.52 ^b	48.66±0.03 ^{ab}	48.16±0.06 ^b	48.28±0.47 ^b	49.09±0.09 ^a
Σ PUFA	多不饱和脂肪酸	40.94±0.12 ^a	38.02±0.19 ^b	37.91±0.01 ^b	37.98±0.11 ^b	37.96±0.12 ^b	37.35±0.03 ^c

注：数据以平均±标准差（SD）表示。同行相同的上标字母表示差异不显著，不同字母表示差异显著（ $p<0.05$ ），-表示未检测到，下同。

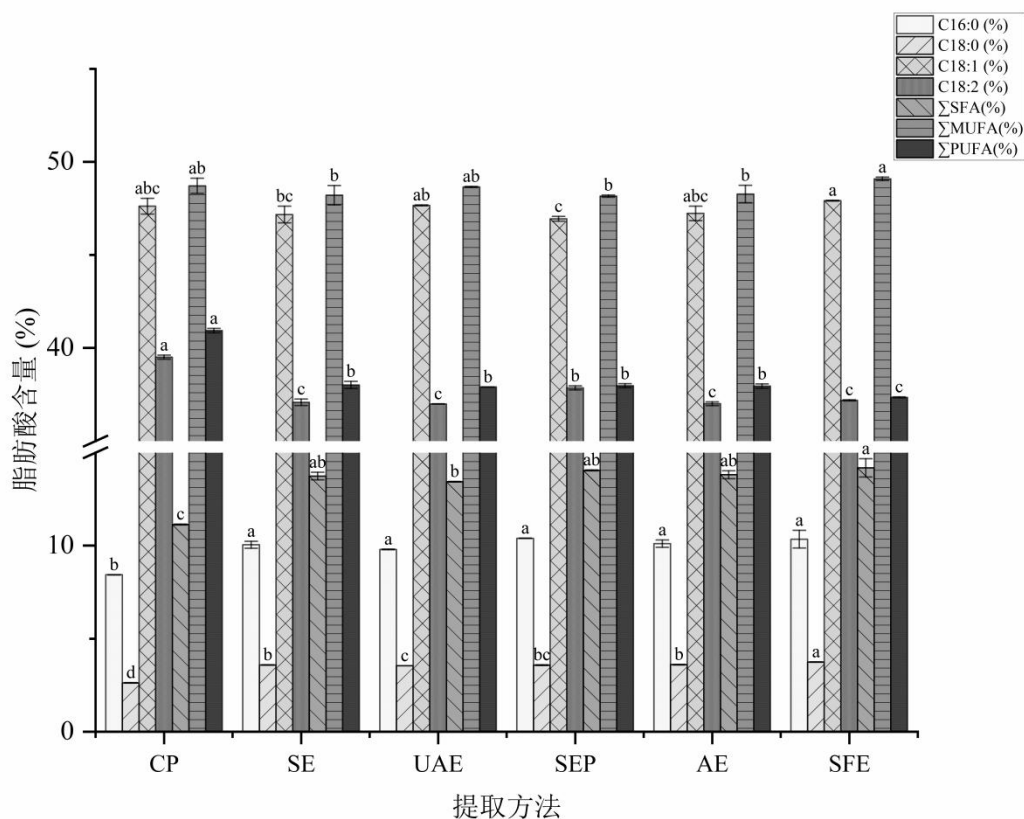


图 2-4 不同方法所提取的 BKO 的部分脂肪酸含量（%, wt）

Figure 2-4 Partial fatty acid content (% , wt) of BKO with different methods

2.4.4 不同方法提取的 BKO 中的微量物质组成

2.4.4.1 植物甾醇

通过不同提取方法获得的 BKO 的植物甾醇含量如表 2-3 所示，不同提取方法得到的 BKO 中植物甾醇含量存在显著差异。不同方法所提 BKO 的总甾醇含量为 384.67~597.14 mg/100 g。其中，CP 所提取的 BKO 中总甾醇含量最高，为 597.14 mg/100 g；其次是 SFE、AE、SE 提取，为 384.67~507.58 mg/100 g；其中 UAE 和 SEP 提取的甾醇含量要比 SE 高。这表明，UAE 和 SEP 可以有效地提出微量物质成分^[105]。AE 提取的甾醇含量与 UAE 和 SEP 的结果相当，并无显著性差异。此外，BKO 中主要的植物甾醇为β-谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇。β-谷甾醇是 BKO 中最丰富的植物甾醇，其含量在不同样品中存在波动，从 284.66 mg/100 g~453.83 mg/100 g。一些研究表明，种子油中的植物甾醇，如β-谷甾醇，具有降低血液中低密度脂蛋白胆固醇水平的作用，有助于维持心血管健康^[106,107]。从表 2-3 可以看出，BKO3

的甾醇含量仅次于 BKO1。值得注意的是, BKO2 中菜油甾醇的含量均高于 BKO3、BKO4, 甚至 BKO5。不同方法提取的 BKO 中植物甾醇的含量存在显著差异, 说明该提取方法对植物甾醇的提取效率和最终含量有重要影响。与其他植物油相比, BKO 的植物甾醇含量低于米糠油和杏仁油^[108,110], 但高于葡萄籽、梨籽和樱桃籽^[50]。

2.4.4.2 生育酚

生育酚, 也称为维生素 E, 广泛存在于植物油中, 是脂溶性维生素, 具有很高的生物活性。生育酚在药品和化妆品中作为抗氧化剂发挥着重要作用, 并可预防心血管疾病^[111]。由表 2-3 可以看出, BKO 中生育酚的总量为 632.09~1227.62 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 6 个样品中都检测到了不同含量的生育酚。它们分别由 α -生育酚(530.96~1080.31 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)、 β -生育酚(36.51~81.65 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)、 γ -生育酚(1.10~2.27 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)和微量 δ -生育酚(0~0.05 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)组成。可见, α -生育酚为主要成分, 其含量明显高于其他类型的生育酚。不同提取方法对生育酚含量的影响与对植物甾醇的影响相似。其中, CP 和 AE 提取的生育酚含量相对较高, 分别为 1227.62 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 和 944.48 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 。CP 尽管提油率较低, 但是表现出较高的生育酚含量, 这与Ćurko 等^[112]提取的葡萄籽油结果相似。AE 温和的条件也使得提取出高含量的生育酚。而 SFE 和 SE 提取 BKO 的生育酚含量相对较少。UAE 和 SEP 提取的 BKO 中生育酚的含量明显高于 SE 提取, 说明在溶剂提取过程中运用超声辅助技术和蒸汽爆破技术对生育酚的提取有积极的影响, 而 SEP 提取的 BKO 中生育酚的含量要低于 UAE 提取, 可能在汽爆预处理的加热过程中, 生育酚(特别是 α -和 β -生育酚)的损失率相对较高^[113]。因此, 在提取过程中采用较低的温度有利于减少生育酚的损失。常见植物油的生育酚例如米糠油和小麦胚芽油的含量较多, 分别为 159 $\text{mg}/100\text{ g}$ 和 241 $\text{mg}/100\text{ g}$ ^[114]。大豆油中生育酚含量也较多, 精炼后含量仍可达到 82.69~126.20 $\text{mg}/100\text{ g}$ ^[115]。可以看出, 与其它植物油相比, BKO 中的生育酚含量并不突出, 处于较低水平, 这可能与杨梅的种类及其种植地域有关。值得注意的是, 杨梅核仁作为农产品副产品甚至农业废弃物, 在原料来源方面具有无可比拟的优势, 大大提高了杨梅核仁的再利用度, 促进了低价值产品的高价值利用。BKO 中的生育酚类物质对 BKO 的氧化稳定性同样起着至关重要的作用。

表 2-3 不同方法所提取的 BKO 的甾醇、生育酚含量组成（%, wt）

Table 2-3 Composition of the sterol and tocopherol content (% , wt) of BKO extracted by different methods

微量物质	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
甾醇总量 (mg/100 g)	597.14±19.10 ^a	384.67±1.98 ^c	456.59±18.55 ^c	420.27±4.18 ^d	432.90±16.83 ^{cd}	507.58±7.27 ^b
β-谷甾醇 (mg/100 g)	453.83±13.13 ^a	284.66±9.72 ^d	342.44±12.15 ^c	319.41±10.79 ^c	333.33±11.76 ^c	395.91±11.28 ^b
豆甾醇 (mg/100 g)	101.51±2.10 ^a	69.24±1.55 ^{cd}	82.19±1.94 ^b	71.45±1.73 ^c	64.94±1.93 ^d	71.06±1.72 ^c
菜油甾醇 (mg/100 g)	29.86±0.17 ^c	26.93±0.12 ^b	22.83±0.16 ^d	25.22±0.14 ^c	25.97±0.77 ^c	30.45±0.17 ^a
生育酚总量 (μg/100 g)	1227.62±26.75 ^a	632.09±18.38 ^d	791.21±57.58 ^c	735.79±11.05 ^c	944.48±66.31 ^b	802.34±32.73 ^c
α-生育酚 (μg/100 g)	1080.31±23.54 ^a	530.96±15.44 ^d	680.44±49.52 ^c	647.50±9.72 ^c	840.59±59.02 ^b	730.13±29.78 ^c
β-生育酚 (μg/100 g)	75.62±1.65 ^a	74.33±2.16 ^a	81.65±5.94 ^a	58.27±0.88 ^b	58.84±4.13 ^b	36.51±1.49 ^d
γ-生育酚 (μg/100 g)	2.27±0.05 ^a	1.49±0.04 ^c	1.63±0.12 ^{bc}	1.75±0.03 ^b	1.77±0.12 ^b	1.10±0.04 ^d
δ-生育酚 (μg/100 g)	0.05±0.00 ^a	-	-	-	0.02±0.00 ^a	0.01±0.00 ^a

2.4.5 不同方法提取的 BKO 的 DPPH 组成

如图 2-5 和表 2-4 所示, 总结上述六种提取方法下的 BKO (包括极性、非极性和全油) 抗氧化能力的评价结果。此外, 研究了抗氧化能力与生物活性成分(植物甾醇、生育酚)之间的相关性, 并测定了不同组分之间的皮尔逊相关系数。数据见表 2-5。

在 6 种提取方法中, BKO 的极性部分对 DPPH 自由基的清除能力分别在 116.55~294.08 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ 之间。BKO1 和 BKO6 的极性提取物具有较高的 DPPH 自由基清除能力。BKO 的组成分析结合表 2-5 中的相关分析显示, BKO1、BKO6 和 BKO5 中生育酚和植物甾醇等有益生物活性成分的含量较高, 可促进抗氧化能力^[116]。一些报告也表明, 植物油的抗氧化能力与生物活性成分的含量相关^[117,118]。与花生油和茶籽油的极性部分相比, BKO 具有更高的抗氧化能力^[86]。

6 种提取方法中 BKO 的非极性部分对 DPPH 自由基的清除能力介于 5.99~8.67 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ 之间。非极性组分的 DPPH 自由基清除能力的提取顺序为 CP>AE>SFE>UAE>SEP>SE。同样, BKO1 提取的非极性部分的抗氧化能力也大于其他方法。从表 2-5 可以看出, BKO 中非极性组分的自由基清除能力与植物甾醇和生育酚含量的相关系数分别为 0.651 和 0.642, 两者之间存在显著的正相关关系 ($p<0.01$)。因此可以推断植物甾醇和生育酚在油脂的氧化稳定性中起着重要的作用。

不同提取方法的全油提取物对 DPPH 自由基的清除能力在 47.25~86.61 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ 之间。6 个 BKO 样品的全油部分的抗氧化能力与非极性部分相同。除了 BKO1, BKO5 和 BKO6 的非极性和全油组分具有较高的 DPPH 自由基清除能力。图 2-5 表明, 全油的抗氧化能力优于非极性部分。可以看出, BKO 的极性部分在 DPPH 乙酸乙酯介质体系中也具有清除自由基的作用。这与 DPPH 抗氧化评价方法一致, 亲脂性抗氧化剂在极性反应介质中具有更强的抗氧化能力^[88]。BKO 全油和非极性组分的抗氧化能力不如玉米油、大豆油、米糠油, 但均高于椰子油、棕榈仁油等果实籽油^[86]。如上所述, BKO 富含 PUFA, 可能容易被氧化, 因此关注 BKO 的抗氧化能力有助于提高其氧化稳定性^[19]。

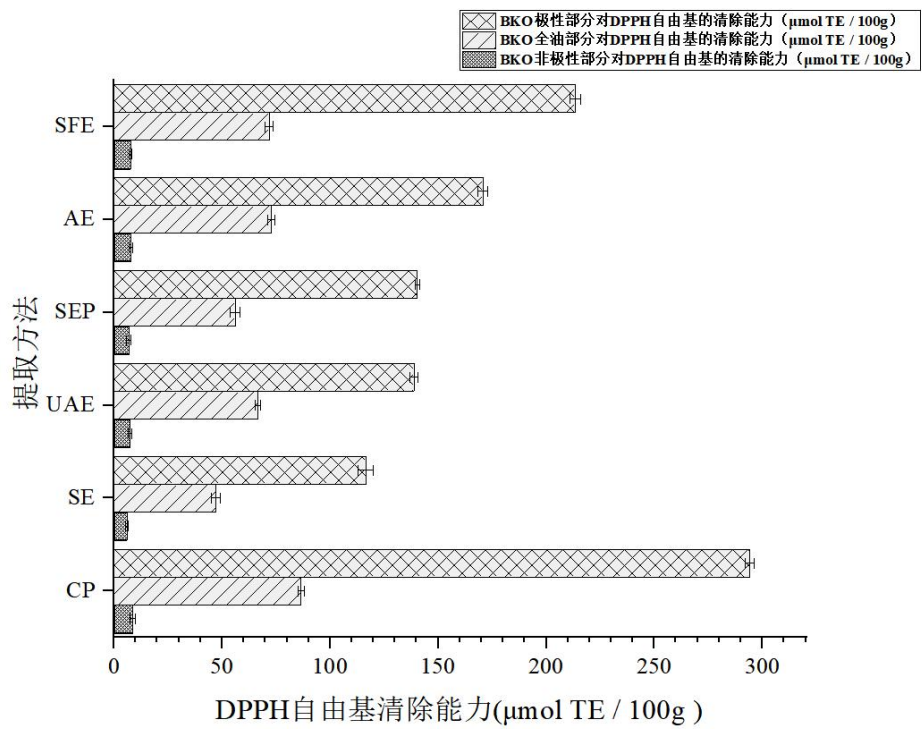


图 2-5 6 种方法提取的 BKO 极性部分、全油部分、非极性部分对 DPPH 自由基的清除能力

Figure 2-5 Capacity of DPPH radical removal by BKO polar, whole oil, and nonpolar parts extracted by six methods

表 2-4 不同方法所提取的 BKO 的 DPPH 自由基清除能力 ($\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$)Table 2-4 DPPH radical scavenging capacity of red bayberry kernel oil extracted by different methods ($\mu\text{mol TE} / 100\text{g oil}$)

DPPH 自由基清除能力	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
极性部分	294.08±2.08 ^a	116.55±3.52 ^e	138.79±2.01 ^d	140.44±1.09 ^d	170.66±2.19 ^e	213.33±2.56 ^b
非极性部分	8.67±1.38 ^a	5.99±0.75 ^b	7.35±0.86 ^{ab}	6.71±0.98 ^{ab}	7.91±0.77 ^{ab}	7.74±0.66 ^{ab}
全油部分	86.61±1.57 ^a	47.25±2.14 ^e	66.57±1.41 ^e	56.07±2.51 ^d	72.78±1.66 ^b	71.82±1.92 ^b

表 2-5 BKO 的抗氧化能力与生物活性成分含量之间的皮尔逊相关系数

Table 2-5 Pearson correlation coefficients between antioxidant capacity of BKO and content of bioactive components

	植物甾醇 ($\text{mg}/100\text{ g}$)	生育酚 ($\mu\text{g}/100\text{ g}$)
极性部分 DPPH 自由基清除能力 ($\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$)	0.953**	0.882**
全油部分 DPPH 自由基清除能力 ($\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$)	0.878**	0.900**
非极性部分 DPPH 自由基清除能力 ($\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$)	0.651**	0.642**

注: **相关性代表在 $p<0.01$ 水平上的显著性差异。

2.4.6 不同萃取方法对 BKO 的 HS-GC-IMS 分析

2.4.6.1 通过 HS-GC-IMS 检测挥发性有机化合物

BKO 作为一种新型油脂，对其风味的研究相对较少。VOCs 作为香气的主要贡献者，通过脂肪酸的氧化降解和氨基酸的代谢产生^[119]。与单一气相色谱相比，HS-GC-IMS 技术有效地提高了复杂混合物分析的灵敏度，并已被广泛用于确定挥发性风味成分指纹，用于食品分类和掺假检测^[120]。

采用 HS-GS-IMS 对不同方法得到的 BKO 挥发性图谱进行了分析。如表 2-6 所示，在 BKO 中共鉴定出 67 种 VOCs。其中 CP 法 25 种，SE 法 11 种，UAE 法 13 种，SEP 法 11 种，AE 法 18 种，SFE 法 26 种。正如图 2-6 (A) 所示，整个光谱代表了油样的总 VOCs。每一个点代表一种 VOC。颜色的阴影表示该物质的浓度：白色表示浓度较低，红色表示浓度较高，颜色越深表示浓度越高。BKO 的 VOCs 主要存在于 100~600 s 的保留时间和 1.0~1.6 ms 的漂移时间中。图 2-6 (B) 展示出了作为参比的 CP 提取的 BKO 中 YM11 样品的挥发性芳香化合物。结果表明，不同提取方法所萃取的 BKO 的挥发性成分存在差异。其中，在 CP 提取 BKO 的色谱图中，观察到相当数量的红色斑点和少量的蓝色斑点，表明 CP 提取的 BKO 中检测到的 VOCs 最丰富且 VOCs 的浓度也相对较高。CP 可以很好地保留油料本身的香味，不会在提取过程中损耗过多香气成分。SE 和预处理辅助有机溶剂提取的 BKO 的 VOCs 类型非常相似，但信号强度略有不同。UAE 和 SEP 萃取和的 BKO 的光谱图中出现了多个红色和蓝色的斑点，表明 UAE 和 SEP 萃取的 BKO 中相应挥发性成分的浓度与 SE 提取的 BKO 相比有所增加。CP、AE 和 SFE 萃取出的 BKO 信号强度均高于 SE 提取的 BKO。同时可以看出 CP、AE、SFE 萃取出来的 BKO 含有更多的 VOCs。其中，在 AE 和 SFE 中萃取的 BKO 检测到的挥发性物质较丰富，这主要是因为高温容易诱发美拉德反应，使得脂质氧化、蛋白质变性和糖降解^[121]。与此同时，SFE 和 AE 提取的 BKO 在 VOCs 的种类和含量方面均表现出不同的差异。

表 2-6 不同方法所提取 BKO 的 VOCs 列表

Table 2-6 VOCs list of BKO extracted by different methods

类别	化合物	CAS 号	方程式	分子量	保留指数	保留时间/s	漂流时间/ms	产物
醇类: 17								
1	Benzenemethanol	C100516	C ₇ H ₈ O	108.1	1031.6	618.159	1.16453	单体
2	Benzenemethanol	C100516	C ₇ H ₈ O	108.1	1021.7	599.244	1.78951	二聚体
3	2-Ethyl-1-hexanol	C104767	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1025.7	606.75	1.4105	
4	3-(methylthio)-1-propanol	C505102	C ₄ H ₁₀ OS	106.2	988.5	537.395	1.08292	
5	2-Hexanol	C626937	C ₆ H ₁₄ O	102.2	993.6	547.904	1.28193	
6	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	977.3	514.878	1.16006	
7	(Z)-3-hexen-1-ol	C928961	C ₆ H ₁₂ O	100.2	891.6	371.401	1.22481	
8	2-Methyl-3-furanthiol	C28588741	C ₅ H ₆ OS	114.2	880.9	357.295	1.13758	
9	3-Heptanol	C589822	C ₇ H ₁₆ O	116.2	886.2	364.184	1.32375	
10	2-Hexanol	C626937	C ₆ H ₁₄ O	102.2	809.3	275.752	1.2804	
11	3-Methyl-1-pentanol	C589355	C ₆ H ₁₄ O	102.2	810.4	276.797	1.31275	单体
12	3-Methyl-1-pentanol	C589355	C ₆ H ₁₄ O	102.2	819.8	286.412	1.61245	二聚体
13	2-Hexen-1-ol	C2305217	C ₆ H ₁₂ O	100.2	855.4	325.804	1.52162	
14	2,3-Butanediol	C513859	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	757.9	228.091	1.36694	
15	3-Methyl-3-buten-1-ol	C763326	C ₅ H ₁₀ O	86.1	742	214.861	1.44111	
16	3-Methyl-2-butanol	C598754	C ₅ H ₁₂ O	88.1	720.3	198.022	1.23181	

续表 2-6

17	2-Ethoxyethanol	C110805	C ₄ H ₁₀ O ₂	96.1	702.3	185.033	1.36491	
酯类: 14								
1	ethyl E-2-hexenoate	C27829727	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	1022.2	600.145	1.80963	
2	Butyl butanoate	C109217	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1010.7	579.128	1.33112	
3	Methyl 2-furoate	C611132	C ₆ H ₆ O ₃	126.1	976.4	513.076	1.47758	
4	ethyl 3-hydroxybutanoate	C5405414	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.2	949.1	462.336	1.17012	
5	2-methylpropyl butanoate	C539902	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	912.1	401.58	1.33758	
6	Butyl 2-propenoate	C141322	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.2	899.6	382.882	1.26205	
7	Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	883.2	360.247	1.6429	
8	1-Butanol, 2-methyl-, acetate	C624419	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	885.7	363.528	1.73652	
9	butanoic acid, 2-methyl ethyl ester	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	823.6	290.383	1.233	
10	Ethyl butanoate	C105544	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	805.1	271.572	1.5607	
11	Ethyl lactate	C687478	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	796.7	263.421	1.14241	
12	Butyl formate	C592847	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	743.8	216.304	1.50817	
13	Piperonal propylene glycol aceta	C61683996	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.2	751.1	222.317	1.26128	
14	Methyl methacrylate	C80626	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	720.3	198.022	1.38726	
醛类: 11								
1	(E)-2-Heptenal	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	971.6	503.769	1.25398	
2	3-(Methylmercapto)propionaldehyde	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	916.4	408.14	1.08545	单体

续表 2-6

3	3-(Methylmercapto)propionaldehyde	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	917	409.124	1.39396	二聚体
4	(Z)-4-heptenal	C6728310	C ₇ H ₁₂ O	112.2	904.5	390.098	1.14609	单体
5	(Z)-4-heptenal	C6728310	C ₇ H ₁₂ O	112.2	900.3	383.866	1.62056	二聚体
6	2-Methyl-2-pentenal	C623369	C ₆ H ₁₀ O	98.1	818	284.531	1.1624	单体
7	2-Methyl-2-pentenal	C623369	C ₆ H ₁₀ O	98.1	803.8	270.318	1.4971	二聚体
8	2-furaldehyde	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	842.3	310.656	1.0843	
9	3-Methylbutanal	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	684.7	173.727	1.19219	
10	2-methyl butanal	C96173	C ₅ H ₁₀ O	86.1	675.6	169.157	1.40454	
11	Butanal	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	615.7	141.975	1.28465	
酮类: 10								
1	1-Octen-3-one	C4312996	C ₈ H ₁₄ O	126.2	971.6	503.769	1.27298	
2	3-Hepten-2-one	C1119444	C ₇ H ₁₂ O	112.2	931.1	431.759	1.23013	
3	1-(2-Furanyl)-ethanone	C1192627	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	928.5	427.494	1.44609	
4	4,5-dihydro-3(2H)-thiophenone	C1003049	C ₄ H ₆ OS	102.2	919.7	413.389	1.42801	
5	5-Methyl-3-heptanone	C541855	C ₈ H ₁₆ O	128.2	911.9	401.252	1.68652	
6	3-Hexanone	C589388	C ₆ H ₁₂ O	100.2	787.5	254.851	1.17044	单体
7	3-Hexanone	C589388	C ₆ H ₁₂ O	100.2	768.9	237.712	1.47261	二聚体
8	N-nitrosomethylethylamine	C10595956	C ₃ H ₈ N ₂ O	88.1	826.2	293.1	1.1089	
9	4-Methyl-3-penten-2-one	C141797	C ₆ H ₁₀ O	98.1	805.1	271.572	1.45074	

续表 2-6

10	2-butanone 3-hydroxy	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	723.9	200.668	1.3263	
吡嗪类: 7								
1	2-Ethyl-5-methylpyrazine	C13360640	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	970.8	502.268	1.6587	
2	2,5-Dimethyl pyrazine	C123320	C ₆ H ₈ N ₂	108.1	929.7	429.462	1.11524	单体
3	2,5-Dimethylpyrazine	C123320	C ₆ H ₈ N ₂	108.1	928.5	427.494	1.50567	二聚体
4	Hexanenitrile	C628739	C ₆ H ₁₁ N	97.2	906.7	393.379	1.26418	
5	Pyrrolidine	C123751	C ₄ H ₉ N	71.1	696	180.703	1.27245	
6	3-Butenenitrile	C109751	C ₄ H ₅ N	67.1	604.5	137.405	1.24096	
7	Pyridine	C110861	C ₅ H ₅ N	79.1	769.4	238.193	1.24604	
酸类: 5								
1	2-Methyl-pentanoic acid	C97610	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	927.1	425.198	1.58865	
2	Allylacetic acid	C591800	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	911.9	401.252	1.43333	
3	2-Methylpropanoic acid	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	796	262.794	1.1656	单体
4	2-Methylpropanoic acid	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	761.2	230.977	1.15968	二聚体
5	3-methyl butanoic acid	C503742	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	813.7	280.141	1.49279	
其它: 3								
1	β-mircene	C123353	C ₁₀ H ₁₆	136.2	962.4	486.355	1.22267	
2	α-Pinene	C7785708	C ₁₀ H ₁₆	136.2	927.7	426.182	1.29503	
3	diethyl disulfide	C110816	C ₄ H ₁₀ S ₂	122.2	936.9	441.272	1.28439	

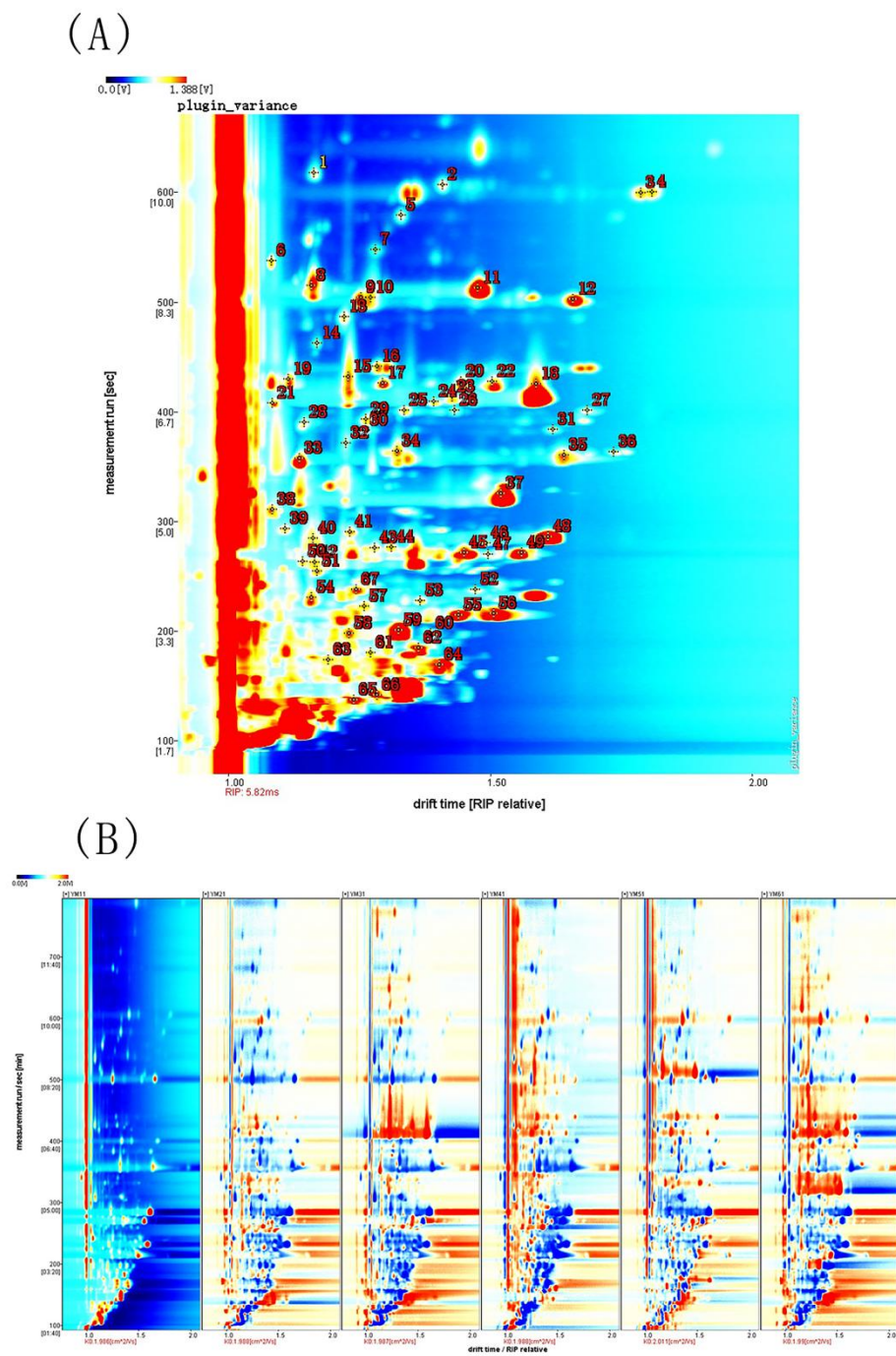


图 2-6 HS-GC-IMS 谱图

Figure 2-6 HS-GC-IMS spectrogram

注：A：顶视图水平坐标 1.0 处的红色竖线是蓝色背景中的反应离子峰。图中的每个点都代表一种挥发性有机化合物。B：以 Y1M11 作为参比，从其余光谱中减去 Y1M11 中的信号峰，获得六个样品光谱的差异。

2.4.6.2 BKO 的 VOCs 指纹图谱

如表 2-6 和图 2-7 所示, 在 67 种 VOCs 中包括 17 种醇类, 14 种酯类, 11 种醛类, 7 种吡嗪类, 10 种酮类, 5 种酸类, 以及 3 种其它化合物。在指纹图谱中用红色框线标记出 6 个区域, 框内区域分别用 a-b-c-d-e-f 标记, 用框内方法提取 BKO 的 VOCs 浓度高于其它方法。从区域 a 可以看出, 这些 VOCs 的浓度在 CP 提取的 BKO 样品中相对较高, 包括 2-Ethyl-1-hexanol、5-Methyl-3-heptanone、Butanal、(Z)-4-heptenal 等, 主要包含醇类、醛类和酮类。与新鲜水果和醇香调相关的醇类主要通过脂肪酸的氧化或醛的还原形成^[122]。特别是具有香料气味的 3-Methyl-1-pentanol, 普遍存在于食用油的 VOCs 中。Xu 等^[123]也曾青梅籽油中鉴定出类似风味物质。VOCs 中含有的醛类, 如 2-methyl butanal 和 (E)-2-Heptenal, 是脂肪酸的氧化产物。BKO 不饱和脂肪酸含量较高, 因此可以促进脂肪和坚果的气味挥发^[124,125]。从区域 b 和 c 以及 d 可以看出, 在有机溶剂提取方法下的 VOCs 浓度相对较低, 其中包括 Butyl formate、Ethyl lactate、2,3-Butanediol 等, 主要集中在酯类和醇类。酯对 BKO 样品的风味产生显著影响归因于其较低的阈值^[126]。e 区是 AE 萃取 BKO 样品中 VOCs 浓度较高的区域, 含有 1-Octen-3-one、5-Methyl-3-heptanone、4-Methyl-3-penten-2-one 等酮类风味化合物。多数酮类是油酸和亚油酸脂肪酸的氧化产物, 其散发出花果香、奶油味和酸奶味^[123]。这些化合物共同在增强 BKO 样品的风味特征方面发挥突出作用。在 f 区, SFE 提取的 BKO 挥发性成分明显多于其他几种方法, 包括 2,5-Dimethyl pyrazine、 β -mircene、Benzenemethanol 等, 其中吡嗪类通常表现出像坚果和面包烘烤的气味。Zhang 等^[127,128]曾在菜籽油和香菜籽油中发现该类化合物。2,5-Dimethyl pyrazine 的形成主要归因于葡萄糖和氨基酸(赖氨酸, 精氨酸和组氨酸)诱导的美拉德反应。因此, 它又被确定为重要芳香活性物质之一^[127]。BKO 挥发物质中的醇、酯、酮和酸的含量较高, 这些成分还有助于形成花香、果香、奶油和酸奶等风味。此外, 在 BKO 中鉴定出了让人不快的 2-methyl butanal, 其呈强烈窒息性气味, 但低浓度能够呈现出咖啡和可可香气, 以及微甜的水果风味^[129]。

上述研究可以得出, 运用 CP、SFE、AE 提取的 BKO 表现出丰富的风味化

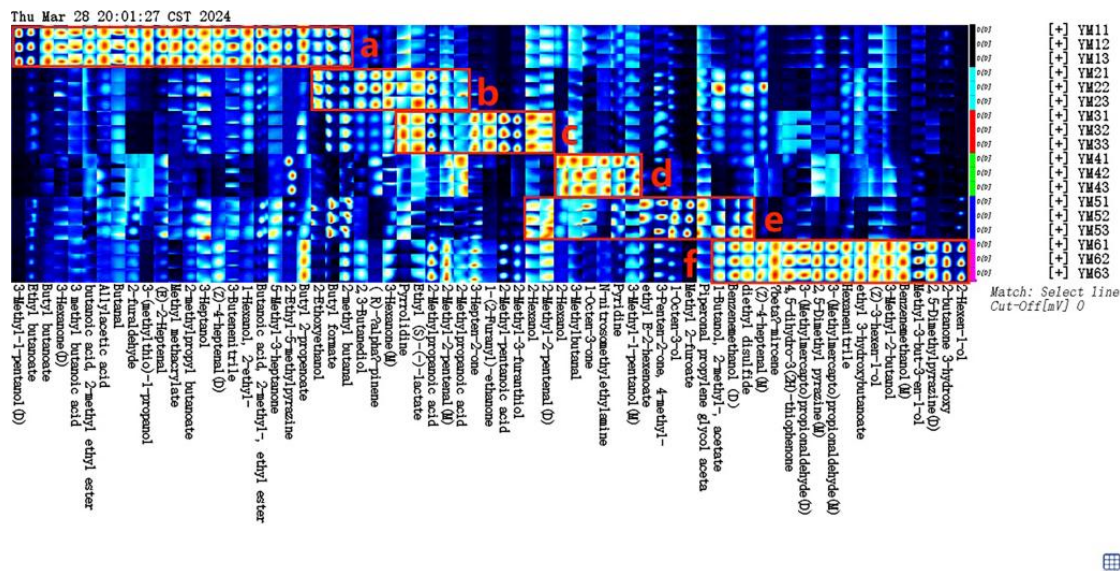


Figure 2-7 Fingerprint spectra graph of six extraction methods of BKO

2.4.6.3 BKO 通过 GC-IMS 的动态主成分分析

GC-IMS 的主成分分析表明, 这些 VOCs 可以用来区分不同方法提取的油。因此, VOCs 的解析和评价可为 BKO 风味品质的提高和利用提供理论依据。

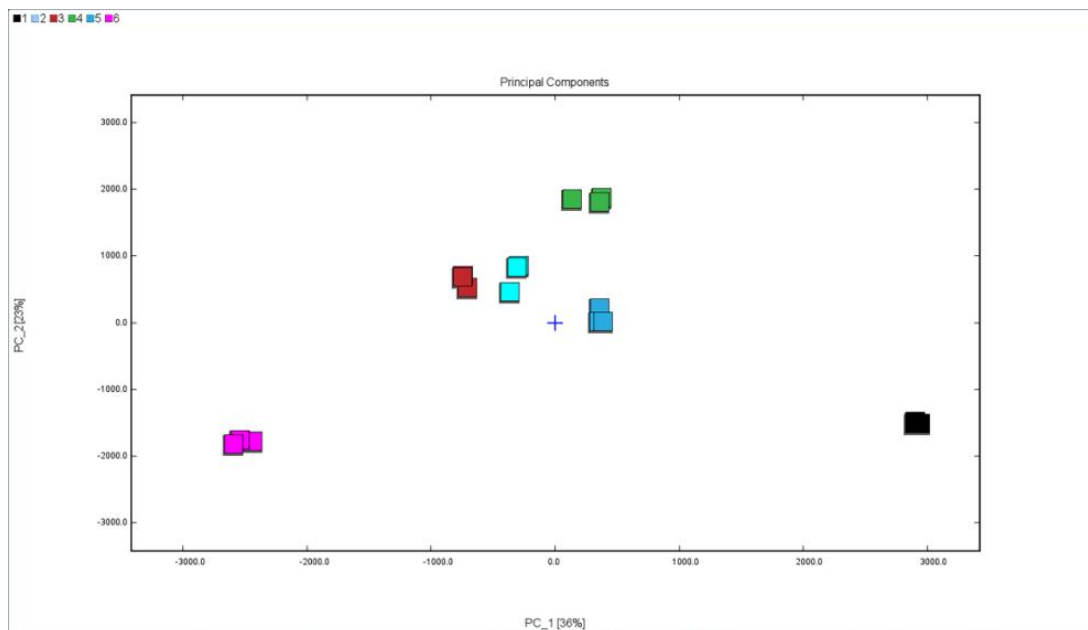


图 2-8 六种方法提取 BKO 的主成分分析

Figure 2-8 PCA analysis of BKO

2.5 本章小结

本章以杨梅核仁为原料采用不同方法分别提取 BKO。通过对不同提取方法所得 BKO 的产油率、脂肪酸组成、活性成分以及抗氧化活性进行全面分析，探讨了各方法在提取效果和产品质量上的差异。在此基础上，本章还利用 HS-GC-IMS 技术对 BKO 的挥发性有机物进行了分析。结论如下：

(1) 经过试验确定的提取方法分别为：压榨法 (CP)、直接溶剂提取法 (SE)、超声辅助己烷提取法 (UAE)、汽爆辅助己烷提取法 (SEP)、水酶法 (AE)、超临界 CO₂ 萃取法 (SFE)。不同方法所提 BKO 的得率浮动在 30.95%~49.49%，BKO 样品酸价 (0.39~0.59 mg KOH/g) 和过氧化值 (3.97~5.84 meq O₂/kg) 较低，均符合标准食用油的标准。C16:0、C18:0、C18:1、C18:2 均是 BKO 中主要的脂肪酸。

(2) 不同方法所提 BKO 的总甾醇含量为 384.67~597.14 mg/100 g。β-谷甾醇是 BKO 中最丰富的植物甾醇。总生育酚的含量为 632.09~1227.62 μg/100 g，分别由 α-生育酚 (530.96~1080.31 μg/100 g)、β-生育酚 (36.51~81.65 μg/100 g)、γ-生育酚 (1.10~2.27 μg/100 g) 和微量 δ-生育酚 (0~0.05 μg/100 g) 组成。在 6

种提取方法中，BKO 的极性部分对 DPPH 自由基的清除能力范围为 116.55~294.08 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ ；非极性部分对 DPPH 自由基的清除能力介于 5.99~8.67 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ 之间；而全油提取物对 DPPH 自由基的清除能力在 47.25~86.61 $\mu\text{mol TE}/100\text{ g 油}$ 之间。

(3) 在 BKO 中共鉴定出 67 种 VOCs。其中 CP 法 25 种，SE 法 11 种，UAE 法 13 种，SEP 法 11 种，AE 法 18 种，SFE 法 26 种。这 67 种 VOCs 中又包括醇、酯、醛、酮、酸和吡嗪等化合物。PCA 分析表明，这些 VOCs 可以用来区分不同方法提取的油，以上研究充分表明 SFE 和 AE 法在提取 BKO 上有明显优势。

第3章 不同方法提取的 BKO 脂质组学分析

3.1 引言

BKO 脂质组成丰富，不同原料来源会导致 BKO 产品脂质组成的差异。而对于植物油脂而言，提取方法是影响其脂质组成和质量的关键因素。因此，深入研究 BKO 的脂质组成及其加工工艺对脂质组成的影响，对于提高其经济价值和健康效益具有重要意义。

本章采用第2章六种方法提取的 BKO 样品为原料，通过超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱（UPLC-QTOF-MS）分析不同提取方法 BKO 脂质组成的差异。目的是鉴定不同 BKO 样品的特征脂质。本章旨在系统分析不同提取方法对 BKO 脂质组成的影响，利用高分辨率质谱和多因素统计分析技术，对 BKO 中的脂质进行了详细的定性和定量分析，准确鉴定了其脂质组成和结构特征。研究还深入探讨了不同提取方法对 BKO 中主要脂质组分的影响机制，为该油的高效提取和产品开发提供了坚实的理论基础和实际操作指南。

3.2 材料与方法

3.2.1 实验材料

实验原材料采用第2章所述的六种方法提取的 BKO。分别为 BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5 和 BKO6。

3.2.2 实验试剂

乙腈、异丙醇、甲醇、甲基叔丁基醚等试剂均由上海阿拉丁公司提供。

3.2.3 实验设备

LC-MS/MS 液相色谱-质谱联用仪购于美国 Waters 公司；MIX-200 多管涡旋振荡器购于上海净信有限公司；JW-2017HR 台式高速冷冻离心机购于江苏新春兰科学仪器有限公司；Q-Exactive Plus 质谱仪购于赛默科技有限公司；LC-30A 超高效液相色谱仪购于日本岛津公司；KQ5200E 超声清洗仪购于昆山舒美有限公司。

3.2.4 实验方法

3.2.4.1 样品制备

称取 0.01000 ± 0.00100 g 样本于已编号的 2 mL 离心管, 将 1.0 mL 脂质复溶液 (乙腈: 异丙醇=1:1) 加入相应编号离心管中。在 2500 r/min 速度下室温振荡 1 min。取上一步稀释液 10 μ L (约 0.1 mg), 向其中加入 20 μ L 10 μ M 内标混合工作液和 970 μ L 脂质复溶液, 振荡 1 min 后, 在 4°C 条件下 12000 r/min 离心 10 min。最后取 120 μ L 上清液, 通过 0.22 μ m 有机滤膜过滤后, 转移至进样瓶内的玻璃内衬管中, 用于 LC-MS/MS 分析。将六个 BKO 样品等量混合, 得到质控样品 (QC 样品)。

3.2.4.2 LC-MS 采集条件

数据采集系统主要由超高效液相色谱 (UPLC) 和串联质谱 (MS/MS) 组成。色谱柱选用 Thermo Accucore™C30 柱 (2.6 μ m, 2.1 mm $\times$ 100 mm); 流动相 (加入 0.1% 甲酸和 10 mmol/L 甲酸铵) 配方为: A 相: 乙腈/水 (60/40, V/V); B 相: 乙腈/异丙醇 (10/90, V/V); 采用梯度洗脱程序进行分析: 初始 A/B 为 80:20 (V/V), 2 min 为 70:30 (V/V), 4 min 为 40:60 (V/V), 9 min 为 15:85 (V/V), 14 min 为 10:90 (V/V), 15.5 min 为 5:95 (V/V), 17.3 min 为 5:95 (V/V), 17.5 min 为 80:20 (V/V), 20 min 为 80:20 (V/V); 流速设定为 0.35 mL/min; 柱温为 45°C; 进样量为 2 μ L。

质谱条件为: 电喷雾离子源, 温度设定为 500°C, 正离子模式下质谱电压为 5500 V, 负离子模式下为 -4500 V; 离子源气体 1 为 45 psi, 气体 2 为 55 psi, 气帘气体为 35 psi。

3.2.4.3 脂质数据处理

根据检测物质的保留时间、子母离子对信息进行定性分析。首先对数据进行峰检测、计算面积和基线校正。通过使用公共谱库对数据谱图进行光谱匹配, 可以实现脂质的定性分析。脂质的定量则通过三重四级杆质谱的多反应监测模式 (MRM) 进行。在 MRM 模式下, 四级杆首先筛选目标物质的前体离子 (母离子), 排除其他不相关的离子, 从而减少干扰; 前体离子在碰撞室内经过电离后发生裂

解，产生碎片离子。然后，利用三重四级杆选择特定的碎片离子，排除非目标离子的干扰，从而提高定量分析的准确性和重复性。获得不同样本的脂质质谱数据后，通过对所有物质的色谱峰进行面积积分，并结合内标法进行定量分析。

3.2.4.4 统计分析

使用 Metware Cloud 软件处理后的 LC/MS 数据进行多变量统计分析。使用 R 语言中的统计函数进行主成分分析（PCA），通过变量重要性投影（VIP）>1 和 $p < 0.05$ 筛选出显著差异的脂质。

3.3 结果与分析

3.3.1 BKO 脂质的定性分析

3.3.1.1 总离子流图分析

采用 UPLC-QTOF-MS 技术对 BKO 样品进行正负离子分析，包括 3 组 BKO1、3 组 BKO2、3 组 BKO3、3 组 BKO4、3 组 BKO5、3 组 BKO6 和 3 组 QC 样品。图 3-1 显示了 QC 样品的总离子流图（TIC）的叠加图。如图 3-1 A，游离脂肪酸（FFA）、溶血磷脂酸（LPA）、溶血磷脂酰甘油（LPG）、磷脂酰乙醇胺（PE）、磷脂酰甘油（PG）和磷脂酰肌醇（PI）主要以负离子化模式生成 $[M-H]^-$ 加合离子。如图 3-1 B，在正离子化模式下，甘油二酯（DG）、甘油三酯（TG）和单甘油酯（MG）等主要形成分子离子 $[M+NH_4]^+$ 和 $[M+H]^+$ 。在仪器分析过程中，使用混合溶液作为 QC 样本，每分析 10 个样本就插入一个 QC 样本。通过对同一 QC 样本进行质谱分析，可以评估仪器在检测过程中的稳定性。

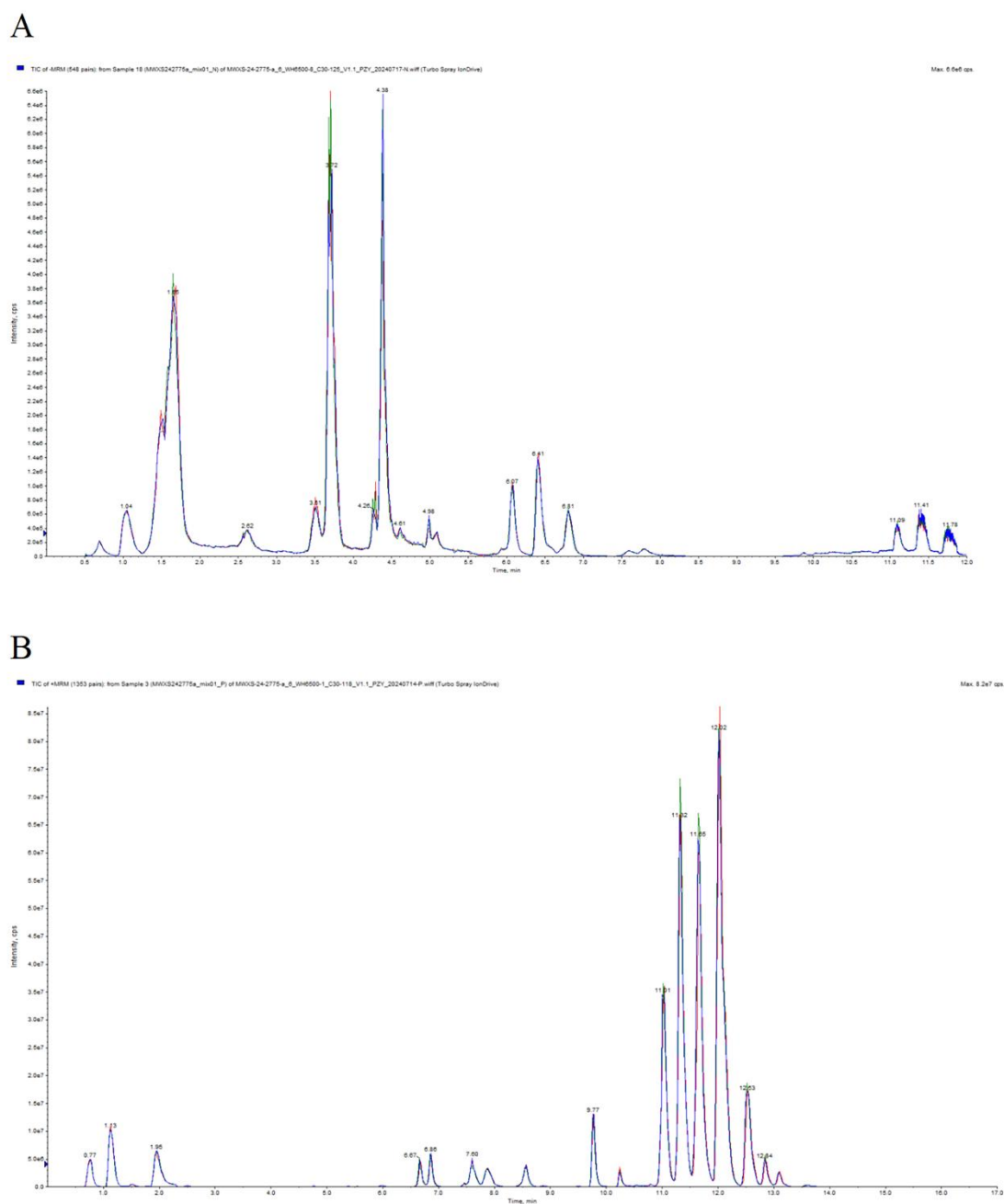


图 3-1 TIC 重叠图

Figure 3-1 TIC overlap diagram

注：A：在(N)负离子模式下重叠；B：在(P)正离子模式下重叠。脂质检测总离子流的曲线重叠性高，即保留时间和峰强度均一致，表明质谱对同一样品不同时间检测时，信号稳定性较好。N 为负离子模式，P 为正离子模式。

3.3.1.2 QC 样本相关性分析

对 QC 样本进行皮尔逊相关性分析时，QC 样本之间的相关性越高（ $|r|$ 越接近 1），则表明检测过程的稳定性越好，数据质量更高，仪器稳定性也更优。QC 样本的相关性如图 3-2 所示。图中显示 R^2 接近 1，说明实验仪器在本次实验中的稳定性良好，具有较高的可重复性，数据可靠。

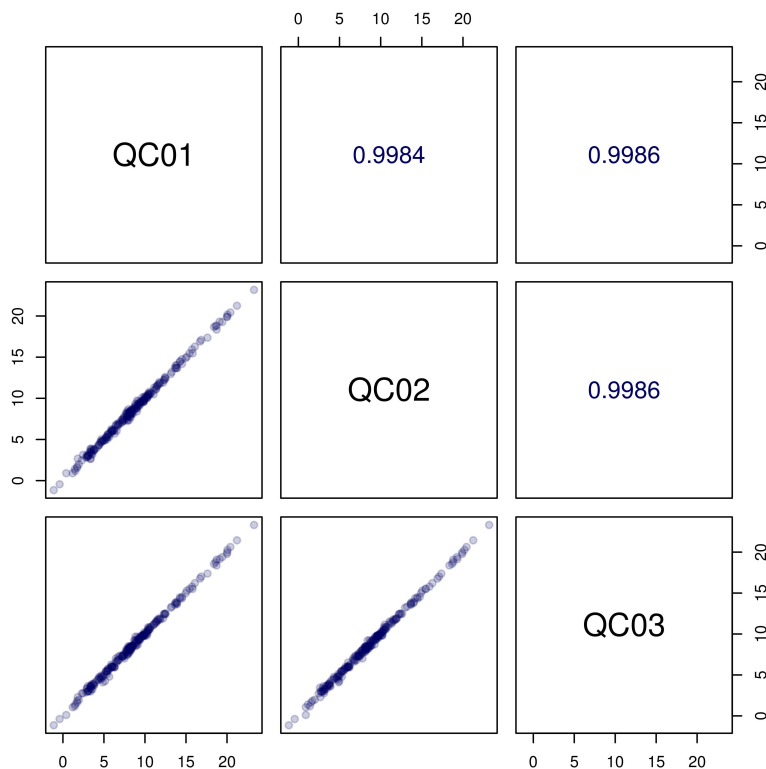


图 3-2 QC 样本相关性分析

Figure 3-2 QC sample correlation analysis

注：方格表示 QC 样本名称；左下方的方格显示对应 QC 样本的相关性散点图，横纵坐标分别为脂质含量，图中的每个点代表一种脂质；右上方的方格显示对应 QC 样本的相关性系数。

3.3.1.3 BKO 脂质结构的表征

脂质结构的表征是脂质组学研究最重要和最基本的组成部分之一，因为脂质的化学结构决定了不同的碎裂规律。例如，GP 的破碎模式取决于附着在磷酸基上的 X 残基的结构。在负离子模式下，去离子化甘油磷脂会产生特定的碎片离子峰，这些峰可以用来确定脂肪酸的连接位置并进行异构体的定性分析^[132]。在

正离子模式下，TG 易与铵、锂、钠等离子形成加合物，通常其灵敏度高于负离子模式下的阴离子加合物。利用高分辨率 QTOF 质谱，可以精确测定样品中特征峰的分子量，并通过与数据库比对，获得定性分析结果。在这项研究中，BK O 样品中共鉴定出 230 种脂质，如图 3-3 所示，脂质分为 6 个脂质类别（GL、G P、FA、SP 和 PR）和 17 个亚类。GLs 有 4 个亚类：单甘油酯（MG）、二酰基甘油（DG）、三酰基甘油（TG）和二酰基甘油三甲基高丝氨酸（DGTS）；GP s 有 8 个亚类：溶血磷脂酸（LPA）、溶血磷脂酰胆碱（LPC）、溶血磷脂酰甘油（LPG）、溶血磷脂酰肌醇（LPI）、磷脂酰胆碱（PC）、磷脂酰乙醇胺（PE）、磷脂酰甘油（PG）、和磷脂酰肌醇（PI）；FA 有 1 个亚类：游离脂肪酸（FFA）；SPs 有 2 个亚类：神经酰胺（Cer）和植物神经酰胺（Cert）；SL 有 1 个亚类：糖鞘脂（HexCer）和 PR 的 1 个亚类：辅酶 Q（CoQ）。

脂质的组成具有样本特异性，不同类型的样本在脂质种类和比例上存在差异。此外，脂质组成还会因处理方式或生物过程的不同而发生变化。通过分析脂质亚类的组成比例，即每个亚类中检测到的脂质数目占有所有亚类脂质总数的比例，可以全面了解样本中主要脂质的分布情况。图 3-4 A-F 展示了各组样本脂质亚类组成的环形图。

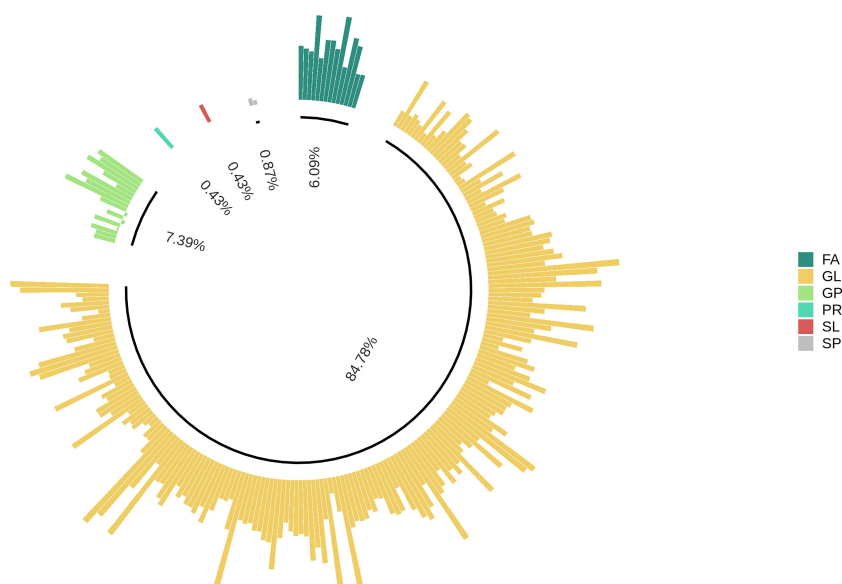


图 3-3 杨梅核仁油中的脂质类别

Figure 3-3 Lipid types in bayberry kernel oil



图 3-4 不同方法提取杨梅核仁油的脂质亚类组成环形图

Figure 3-4 The composition of lipid subclasses of bayberry kernel oil extracted by different methods

注：每种颜色代表一种脂质亚类，色块的大小反映了该亚类所占比例的多少。

3.3.2 BKO 脂质的定量

3.3.2.1 不同方法提取的 BKO 中脂质含量的定量分析

通过质谱分析中特征峰的离子信号强度，可以用于定量分析。公式为：

脂质浓度 = $\frac{A_1}{A_2} \times \frac{C}{M}$ (公式 3-1)

其中 A₁ 表示待测物体的峰面积，A₂ 代表内标峰面积，C 代表内标浓度，M 代表样品体积。

BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5、和 BKO6 中鉴定的总脂质含量分别为 20005346.8432、14360108.3797、17640751.2624、17031959.3190、17768780.5372 和 16150743.4373 nmol/mL。各亚类总脂质含量所占百分比如表 3-1 所示，TG (99.84597%、98.85154%、99.68276%、99.46513%、99.43327%和

99.64840%) 在 BKO1-6 组中占比最大, 其次是 FFA、DG、PC、PI 和 PE。BKO3 中的甘油二酯 (DG) 含量在所有 BKO 样本中占比最高, 显示其作为高能量来源的重要性。DG 不仅可以促进脂溶性维生素 (如 A、D、E 和 K) 的吸收, 还能改善食品的口感与质地, 同时具备较好的氧化稳定性。此外, 某些植物油中的 DG 富含有益的不饱和脂肪酸, 可能有助于降低心血管疾病和糖尿病的风险 [133,134]。在六组 BKO 中, 磷脂 (PC、PI 和 PE) 的含量也存在明显差异, 这表明不同提取方法对 BKO 的成分影响显著。提取工艺、原料特性和处理条件均可能导致这些差异, 进一步研究将有助于优化 BKO 的提取和应用策略, 以提升其营养价值与功能特性。

表 3-1 BKO1-6 中各亚类总脂质含量百分比 (%)

Table 3-1 Percentage (%) of total lipid content of each subclass in BKO1-6

脂质 (%)	BKO1	BKO2	BKO3	BKO4	BKO5	BKO6
TG	99.84597	98.85154	99.68276	99.46513	99.43327	99.64840
DG	0.03182	0.04423	0.04927	0.03886	0.04788	0.04561
FFA	0.08646	0.18471	0.25877	0.22392	0.45016	0.47923
MG	0.00037	0.00088	0.00048	0.00046	0.00055	0.00050
LPC	0.00026	0.00052	0.00021	0.00033	0.00027	0.00026
PI	0.00915	0.01401	0.01121	0.01193	0.01021	0.01549
DGTS	0.00029	0.00051	0.00034	0.00041	0.00049	0.00034
LPA	0.00010	0.00020	0.00017	0.00016	0.00011	0.00016
LPG	0.00004	0.00006	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
PC	0.02015	0.02656	0.02564	0.02615	0.02250	0.02422
PG	0.00049	0.00068	0.00059	0.00052	0.00052	0.00069
Cer	0.00001	0.00003	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
Cert	0.00000	0.00002	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
CoQ	0.00012	0.00019	0.00008	0.00013	0.00014	0.00010
HexCer	0.00006	0.00007	0.00005	0.00004	0.00005	0.00007
LPI	0.00015	0.00021	0.00016	0.00016	0.00016	0.00019
PE	0.00456	0.00429	0.00507	0.00547	0.00456	0.00512

3.3.2.2 不同方法提取的 BKO 中游离脂肪酸的定量分析

如表 3-2 所示, 油酸和亚油酸是 BKO 中的主要脂肪酸, 其含量分别为 3239.

92~34765.23 $\mu\text{g/g}$ 和 6243.85~39010.99 $\mu\text{g/g}$ 。其次是棕榈酸和硬脂酸，分别含有 1120.94~4215.78 $\mu\text{g/g}$ 和 732.55~2632.87 $\mu\text{g/g}$ 。此外，除了 BKO1 和 BKO3 外，还检测到少量的亚麻酸，含量在 54.74~151.30 $\mu\text{g/g}$ 。尽管 BKO 中亚麻酸的含量较低，但其作为不饱和脂肪酸的重要性不容忽视，亚麻酸可以在体内转化为 EPA 和 DHA，有助于促进脑部健康和抗炎。进一步分析显示，BKO 中饱和脂肪酸的总量也占据了一定比例，这表明 BKO 在脂肪酸组成上的多样性。这种脂肪酸的相对含量差异可能影响其营养价值及健康益处，为进一步研究提供了基础。值得注意的是，六种 BKO 的总游离脂肪酸含量差异显著。采用绿色提取方法可以有效提取油脂，并保持较高的脂肪酸含量。例如，提取过程中温度和时间变化会显著影响脂肪酸的组成和含量，这与 BKO 的来源和加工方式密切相关。因此，在进一步研究中，应考虑不同来源 BKO 的脂肪酸谱，以揭示其潜在的营养和功能特性。这些研究将为优化 BKO 在食品领域的应用提供理论基础。

表 3-2 不同提取方法对 BKO 游离脂肪酸的影响 (μg/g)

Table 3-2 Effects of different extraction methods on BKO free fatty acids (μg/g)

脂肪酸	BKO1	BKO2	BKO3	BKO4	BKO5	BKO6
FFA(10:0)	653.88±9.56 ^b	595.47±3.31 ^d	597.83±12.72 ^c	711.42±12.96 ^a	488.76±18.25 ^f	569.43±5.59 ^e
FFA(33:0)	585.05±17.76 ^a	342.03±3.61 ^e	407.61±8.92 ^d	467.43±7.92 ^b	467.74±12.47 ^b	430.57±11.66 ^c
FFA(20:1)	60.47±4.32 ^f	743.11±2.86 ^a	247.53±4.66 ^d	181.36±4.68 ^e	346.04±6.21 ^c	390.11±8.86 ^b
FFA(18:1)	3239.92±60.32 ^e	14133.86±47.68 ^c	14081.03±12.89 ^c	13677.35±20.02 ^d	29618.77±5.52 ^b	34765.23±66.48 ^a
FFA(16:1)	50.64±0.62 ^f	344.49±12.27 ^a	74.11±0.68 ^e	124.75±5.69 ^d	154.94±4.61 ^c	204.80±8.02 ^b
FFA(36:0)	1701.08±21.34 ^a	1284.45±12.62 ^f	1417.98±19.86 ^e	1593.19±12.27 ^b	1456.50±6.08 ^d	1473.53±8.96 ^c
FFA(35:0)	1932.15±12.38 ^a	1254.92±16.44 ^f	1457.51±6.61 ^e	1558.12±13.75 ^c	1573.80±8.64 ^b	1488.51±9.69 ^d
FFA(34:0)	835.79±12.88 ^a	452.76±8.91 ^f	587.94±10.80 ^d	611.22±4.47 ^b	591.40±8.26 ^c	544.46±11.71 ^e
FFA(18:2)	6243.85±40.81 ^e	4803.15±66.81 ^f	19318.18±27.83 ^c	17635.27±16.69 ^d	37243.40±12.28 ^b	39010.99±47.56 ^a
FFA(29:0)	77.68±0.26 ^e	88.09±0.62 ^b	95.85±2.86 ^a	86.67±0.77 ^c	81.62±0.98 ^d	72.43±1.71 ^f
FFA(16:0)	1120.94±37.02 ^f	1938.98±71.23 ^d	2228.26±12.38 ^c	1823.65±23.81 ^e	3372.43±15.24 ^b	4215.78±15.43 ^a
FFA(18:0)	732.55±6.80 ^f	2632.87±6.87 ^a	1116.60±1.68 ^d	826.65±11.08 ^e	1339.20±42.21 ^c	1913.09±3.75 ^b
FFA(28:0)	62.93±0.06 ^a	57.58±0.50 ^b	50.89±0.12 ^d	48.70±0.76 ^e	49.36±0.03 ^e	55.44±0.89 ^c
FFA(18:3)	-	82.68±0.92 ^b	-	151.30±2.35 ^a	54.74±1.21 ^d	58.44±0.90 ^c
总量	17296.95±108.32 ^f	28754.43±271.46 ^e	41681.32±118.28 ^c	39497.09±89.82 ^d	76838.71±142.86 ^b	85192.81±172.23 ^a

3.3.3 不同方法提取 BKO 的脂质组学数据多元统计分析

通过多元统计分析,在尽量保留原始信息的前提下,降低高维数据的复杂性,从而构建可靠的数学模型,对研究对象的代谢谱特征进行归纳与总结^[135]。其中,PCA 分析是一种无监督模式识别的多维数据统计分析方法^[136]。通过 PCA 对六种 BKO 样品(BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5 和 BKO6)的脂质组成数据进行数据降维分析,可以更为直观地观察到 BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5 和 BKO6 这六种 BKO 差异度的大小。图 3-5 为这六种 BKO 的 PCA 得分图。图中样本之间的距离表示处理组之间的差异。第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的累积贡献率达到 71.54%,这种初步的 PCA 分析表明,在不同的提取方法中发现的脂质物质可以区分。从图中可以看出用有机溶剂提取的 BKO 中主成分主要由 PC2 贡献,而 BKO1 和 BKO2 在两个主成分均显示出差异性。随后,采用分层聚类分析(HCA)以解释各种变量之间的关系并观察脂质代谢物的相对丰度,如图 3-6 所示。结果表明,不同的处理方法导致了脂质代谢谱的明显分化。此外,对关键途径中涉及的化学组分进行了深入分析,发现 BKO1-6 的每个亚类都表现出相似的趋势。其中,BKO1 含有最多数量的脂质代谢化合物,其次是 BKO5。此外,BKO3 和 BKO4 显示出与 BKO2 相似的趋势。BKO2、BKO3 和 BKO4 中的脂质化合物可能对较高的温度敏感。另一方面,BKO5 和 BKO6 的代谢物远高于 BKO2-4,主要是由于温和的提取方法更有利于保留脂质物质。HCA 观察结果与 PCA 观察结果一致。

总体而言,六组之间存在明显的分离,表明 PCA 和 HCA 可用于识别不同方法提取 BKO 之间的差异。

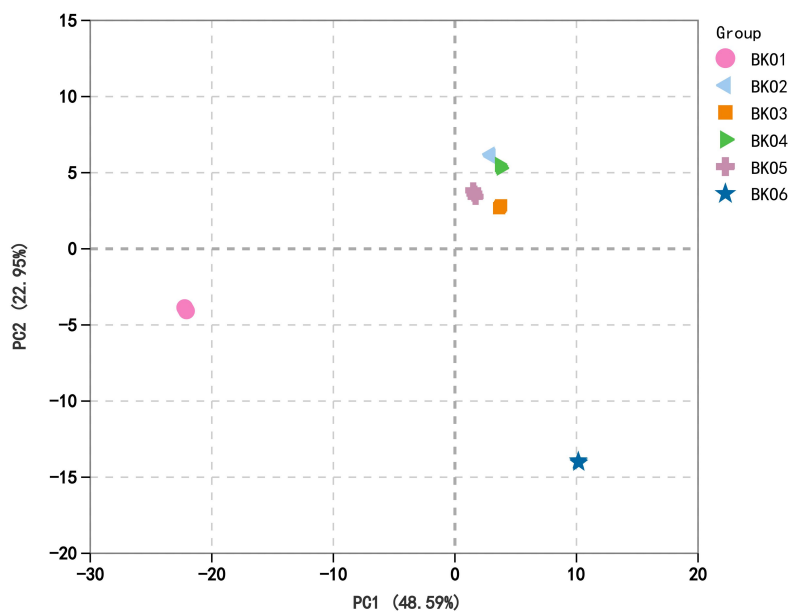


图 3-5 不同方法提取杨梅核仁油的主成分分析

Figure 3-5 PCA of kernel oil extracted from bayberry by different methods

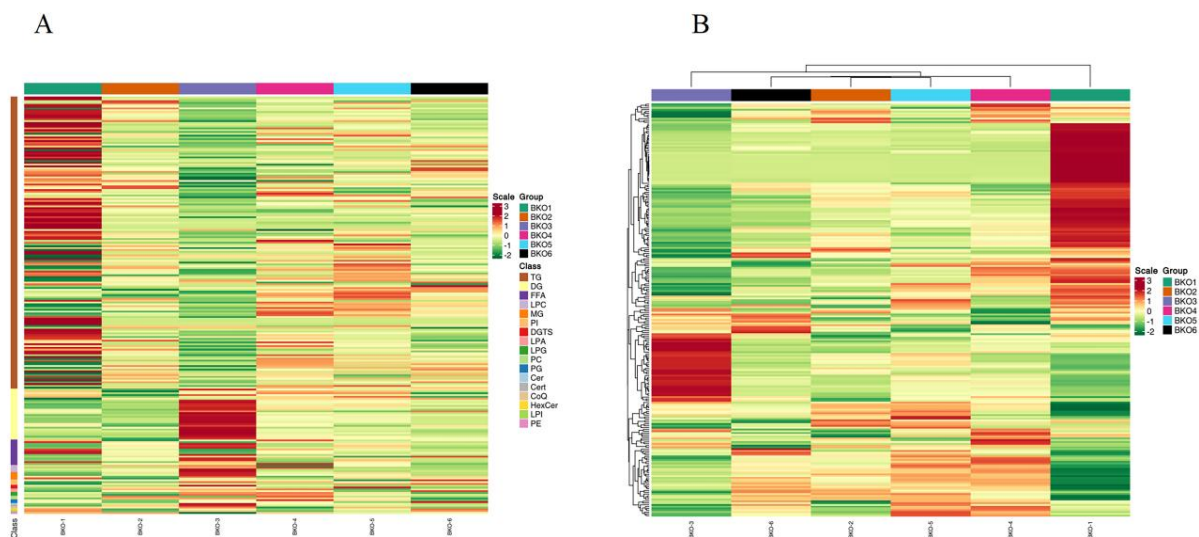


图 3-6 不同方法提取杨梅核仁油的层次聚类分析

Figure 3-6 HCA of bayberry kernel oil extracted by different methods

注：A：按物质分类热图，Class 为物质二级分类；B：图中左侧的聚类线为脂质聚类线，上方的聚类线为样品聚类线。

3.3.4 BKO 中的显著差异脂质筛选

在这项研究中,鉴定的脂质中 TG 约占总脂质含量的 99%,这可能影响了一些极低丰度脂质的鉴定。鉴于缺乏对 BKO 的研究,没有研究为比较提供基础。因此,基于 OPLS-DA 模型(生物学重复 ≥ 3)得到的变量重要性投影,初步筛选出不同品种或组织间差异的脂质。同时结合单变量分析的 P 值/FDR 值(生物学重复 ≥ 2)或者倍数变化(FC)值来进一步筛选出差异脂质。对于两组比较筛选标准:选取脂质在对照组和实验组中差异为 2 倍以上或 0.5 倍以下,则认为差异显著。在对脂质进行定性定量分析后,结合样品分组情况,比较脂质定量信息发生的差异倍数变化。以 BKO1 作为参照,将 BKO2、BKO3、BKO4、BKO5、BKO6 分别与 BKO1 进行差异脂质对比,图 3-7 A-E 为各分组比较中差异倍数前 20 脂质结果展示。

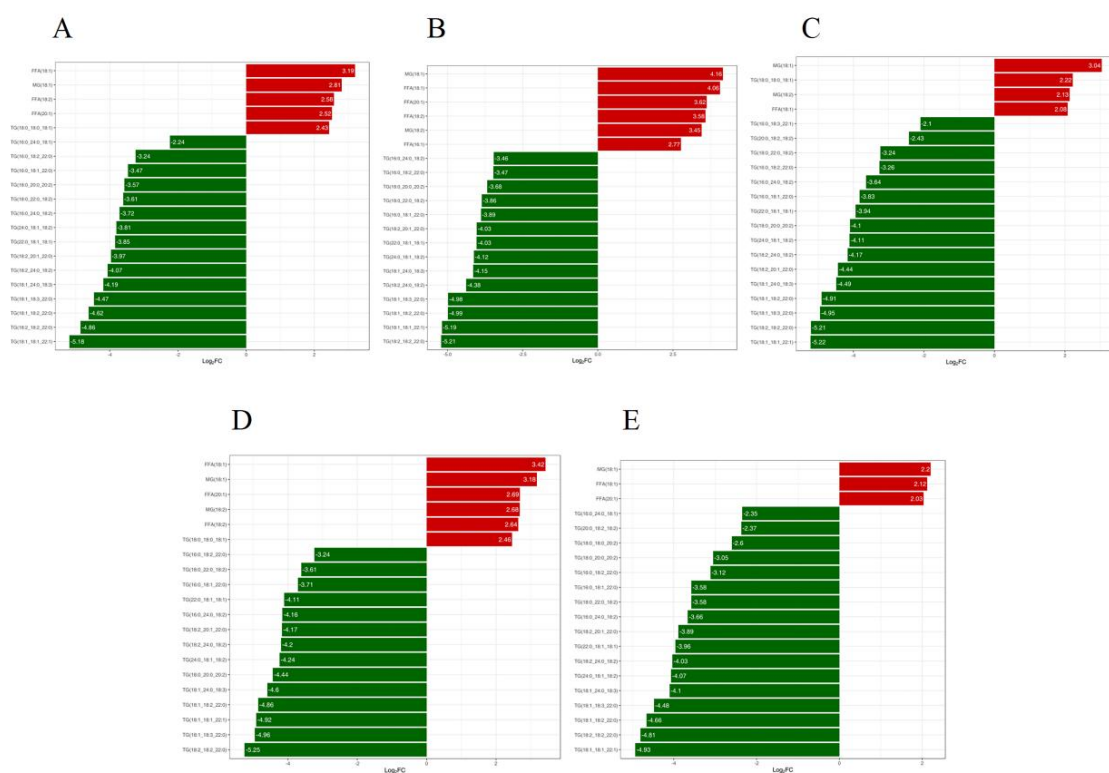


图 3-7 差异倍数条形图

Figure 3-7 Difference multiple bar chart

注: A: BKO2 vs BKO1; B: BKO3 vs BKO1; C: BKO4 vs BKO1; D: BKO5 vs BKO1; E: BKO6 vs BKO1; 网格线对应差倍数的值,绿色阴影由每种物质的差倍数的连接组成。

对不同分组脂质定量结果计算差异，基于筛选标准鉴定得到的差异脂质中，挑选 FC 值绝对值最大的前 10 个脂质绘制雷达图。如图 3-8 A-E 所示。

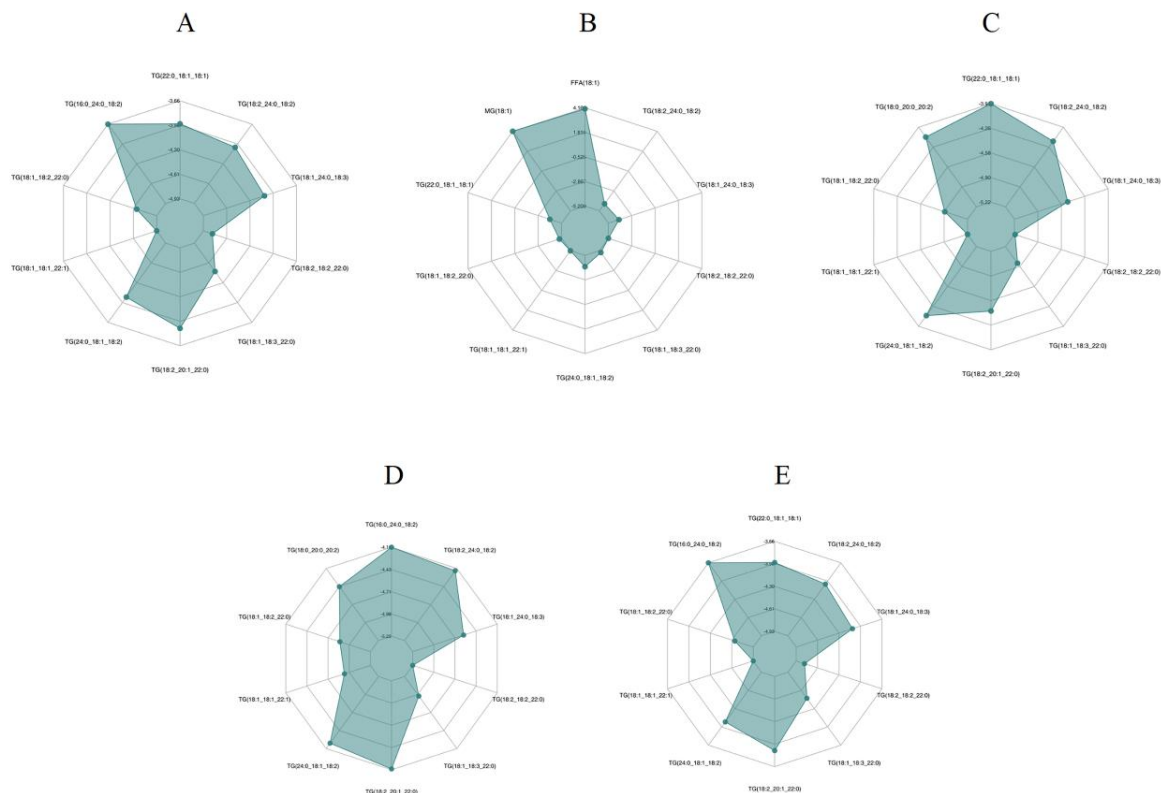


图 3-8 差异脂质雷达图

Figure 3-8 Differential lipid radar map

注：A：BKO2 vs BKO1；B：BKO3 vs BKO1；C：BKO4 vs BKO1；D：BKO5 vs BKO1；E：BKO6 vs BKO1；

用筛选标准鉴定得到的差异脂质的原始含量按行采用归一化处理绘制热图，观察脂质含量的变化规律，结果如图 3-9 A-E。

在这项研究中，发现 BKO1 中的脂质含量在定量分析后最为丰富且 TG 含量最高，这可能是由于机械挤压导致的脂质浓度较高所致。在本研究中，检测到的 SPs 主要是 Cer 和 Cert，它们是细胞膜脂质双分子层的重要组成部分^[137]。BKO2 中的 Cer、Cert、CoQ 和 LPC 含量显著高于其它组。BKO6 中的 FFA 含量最高，其次是 BKO5。此外，BKO3 中 FFA 含量显著高于 BKO2 和 BKO4，这一结果可能由于超声波产生的空化效应可以破坏植物细胞壁，增加细胞内油脂与溶剂的接

触面积，从而提高油脂的溶解度和提取效率^[91]。BKO4 中 GP 含量最高，主要包含 LPC、PE 和 PI。磷脂是植物油中的一大类极性脂质，在各种健康功能中发挥着重要作用，包括保护人体胃肠道黏膜、调节脑细胞凋亡和充当必需的细胞介质^[138]。BKO5 中 DGTS 含量高于其他几组。除了 BKO3 外，BKO5 中的 DG 含量也显著高于其它 BKO 组。这种物质能够具有减少体内脂肪堆积、降低餐后血脂的作用^[139]，因此 BKO 具有降血脂的活性可能与其含有大量的 DG 相关。总之，就脂质组成而言，BKO5 和 BKO6 似乎是脂质组成的合适选择。多因素统计分析结果显示，不同提取方法对 BKO 的差异明显。总的来说，这项研究的结果为不同提取方法对植物油的影响提供了新的见解。

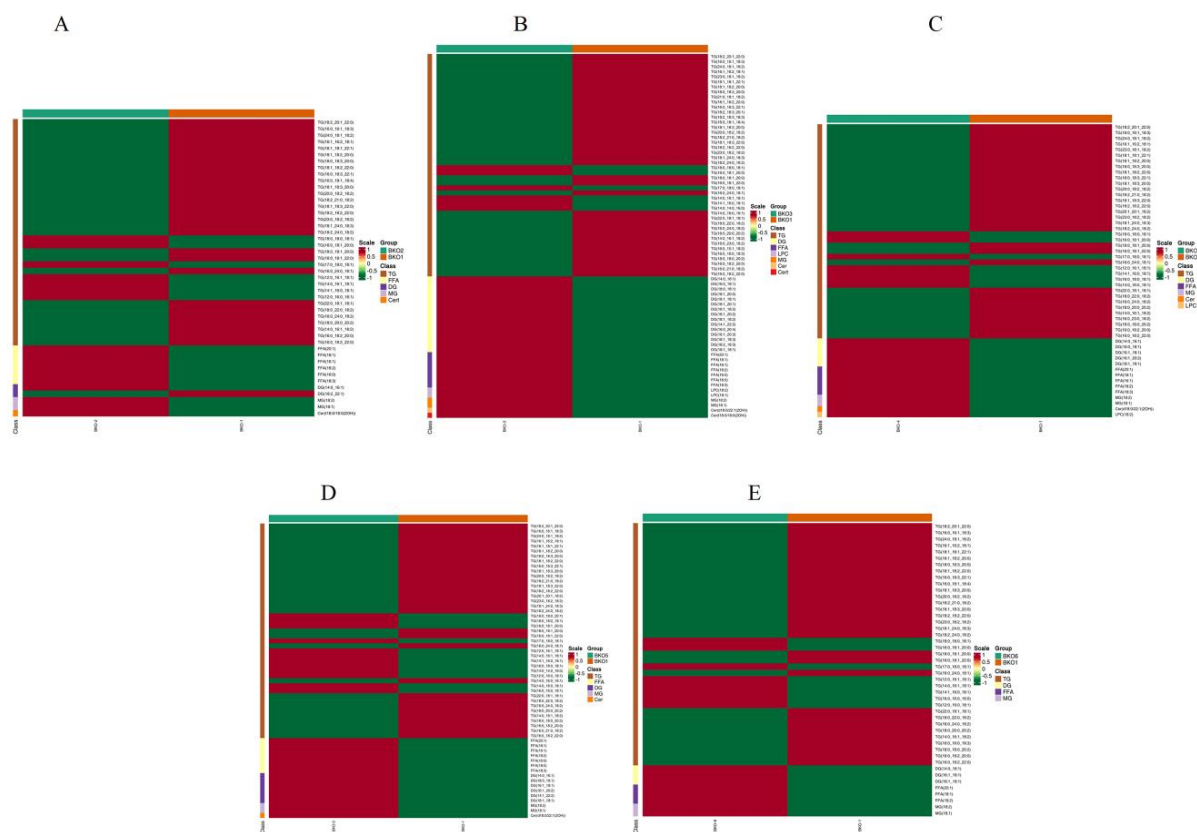


图 3-9 差异脂质聚类热图（按脂质分类热图）

Figure 3-9 Differential lipid clustering heat map (according to lipid classification heat map)

注：A: BKO2 vs BKO1; B: BKO3 vs BKO1; C: BKO4 vs BKO1; D: BKO5 vs BKO1; E: BKO6 vs BKO1; 横向为样品名称，纵向为差异脂质信息，不同颜色为不同含量标准化处理后得到的不同数值进行填充的颜色（红色代表高含量，绿色代表低含量）。

进一步通过韦恩图筛选它们特有的差异脂质及共同差异脂质，展示各组差异

脂质之间的关系，如图 3-10 所示。

BKO2 vs BKO1 和 BKO3 vs BKO1 两组的共同差异脂质有 1 个；BKO3 vs BKO1 和 BKO4 vs BKO1 两组的共同差异脂质有 4 个；BKO3 vs BKO1 和 BKO5 vs BKO1 两组的共同差异脂质有 6 个；BKO3 vs BKO1 和 BKO6 vs BKO1 两组的共同差异脂质有 1 个；BKO4 vs BKO1 和 BKO5 vs BKO1 两组的共同差异脂质有 2 个；BKO2 vs BKO1、BKO3 vs BKO1、BKO4 vs BKO1 和 BKO5 vs BKO1 和 BKO6 vs BKO5 五组的共同差异脂质有 37 个。这 37 个核心显著差异代谢脂质分子分别为 31 种 TG、3 种 FFA、2 种 MG、1 种 DG。这些每组间特殊的差异脂质以及共同的差异脂质分子可能在对于六种 BKO 的区分及未来提取方法的选择中起到重要作用。

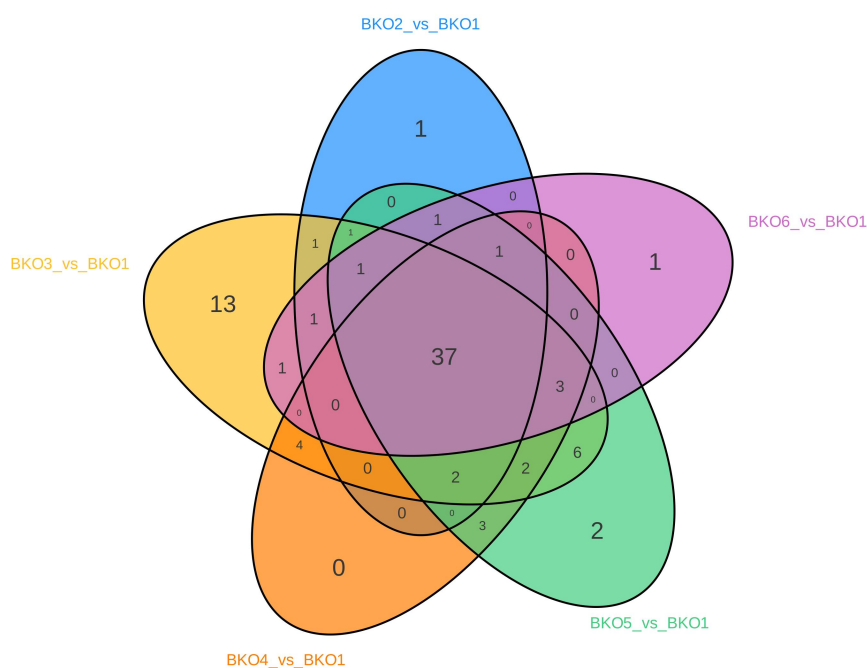


图 3-10 各组差异韦恩图

Figure 3-10 Differences in each group Wayne diagram

注：图中圈代表比较组，重叠部分的数字代表比较组之间共有的差异脂质个数，没有重叠部分的数字代表比较组特有差异脂质个数。

3.4 本章小结

在这项研究中，采用 UPLC-QTOF-MS 对提取的 BKO 进行非靶向脂质组学

分析。分别对 BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5 和 BKO6 的脂质组成进行定性和定量分析。通过多元统计分析以及显著差异脂质筛选，结果鉴定出 37 种共同差异脂质。显著不同的脂质可以用作潜在的生物标志物，以区分 BKO 的六种提取方法，以及其它掺假检测和质量鉴别应用。本研究阐明了 BKO 的脂质组成，证实了不同提取方法对植物油脂质的影响。本研究结果有助于了解 BKO 的加工机理，为未来特定脂质的研究提供有用的信息，促进 BKO 的发展和应用。

(1) 通过定性分析，从 BKO 样品中共鉴定出 230 种脂质的 17 个亚类。定量分析得到 BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5、和 BKO6 中鉴定的总脂质含量分别为 20005346.8432、14360108.3797、17640751.2624、17031959.3190、17768780.5372 和 16150743.4373 nmol/mL。TG 含量在 BKO 样品中占比最大，其次是 FFA、DG、PC、PI 和 PE。

(2) 通过 PCA 和 HCA 的多元统计分析，发现 BKO1 含有最丰富的脂质代谢化合物，其次是 BKO5。此外，BKO3 和 BKO4 显示出与 BKO2 相似的趋势，BKO5 和 BKO6 的代谢物远高于 BKO2-4。HCA 观察结果与 PCA 观察结果一致。

(3) 这些不同脂质组成 BKO 之间的显著差异脂质，通过分析发现，共有 37 种显著性差异脂质，这 37 个核心显著差异代谢脂质分子分别为 31 种 TG、3 种 FFA、2 种 MG、1 种 DG。对于不同方法提取 BKO 显著差异脂质的鉴定，可作为 BKO 品质的脂质标记物，展示不同提取方法对于 BKO 脂质变化的差异，用于不同脂质组成 BKO 的检测以及质量评估。

第4章 杨梅核仁脱脂粕的脱毒效果及品质分析

4.1 引言

杨梅核仁富含油脂、蛋白质和膳食纤维，具有潜在的经济价值。除了油脂成分，部分研究还对杨梅核仁中的其他成分进行了深入分析。Cheng 等人^[7]研究发现，杨梅核仁中的贮藏蛋白主要以球蛋白的形式存在，且富含多种氨基酸。黄亚芳^[54]的研究表明，杨梅核仁中的蛋白质包含了人体所需的氨基酸。Cheng 等^[55]研究发现核仁分离蛋白的蛋白质含量高于 90%，脱脂核仁粕的蛋白质含量为 60.5%。然而，杨梅核仁中还含有一种潜在的抗营养因子，即苦杏仁苷。虽然有研究指出低浓度的苦杏仁苷具有镇咳平喘、抗肿瘤、降血糖的作用^[140]，但是，苦杏仁苷水解产物苯甲醛和氢氰酸在高浓度下会导致中毒，甚至危及生命^[64]。因此，尽管杨梅核仁经过脱脂处理后剩余的籽粕仍具有较高的利用价值，但脱脂过程可能对其成分产生一定影响，因此对杨梅核仁脱脂粕（BKM）进行系统研究显得尤为重要。这不仅有助于深入了解其成分变化，还可为开发功能性食品或饲料提供潜在的途径。

本研究旨在系统分析杨梅核仁脱脂粕中苦杏仁苷的含量及其迁移规律，并采用浸泡高温脱毒法对杨梅核仁脱脂粕进行脱毒处理。通过对脱毒后的 BKM 进行品质分析，分析其基本成分、氨基酸组成、吸水性及微观结构，深入了解 BKM 的营养特性，比较不同提取方法的优缺点，筛选出三种最佳脱脂粕，进一步分析其挥发性风味化合物，为杨梅核仁的深加工及其价值提供理论依据和实践指导，并为杨梅核仁的全资源利用及其在食品和营养领域的应用开辟新的发展方向。

4.2 试验材料与仪器设备

4.2.1 药品与试剂

同 2.2.1，苦杏仁苷标准品购自麦克林试剂有限公司。

4.2.2 仪器与设备

VD-6030GT 真空干燥箱购于上海精其仪器有限公司；JW-2017HR 台式高速

冷冻离心机购于江苏新春兰科学仪器有限公司；ASC1800 近红外光谱仪购于上海谱绿科技有限公司；S-4800 冷场发射扫描电子显微镜购于日立公司；756 型紫外可见分光光度计购于上海棱光技术有限公司；2695 型高效液相色谱仪购于美国 Waters 公司。

4.3 实验方法

4.3.1 样本的制备

采用第 2 章六种提取方法（CP、SE、UAE、SEP、AE、SFE）制备 BKO 后的脱脂粕，将其置于真空干燥箱中烘干至恒重得到 BKM。

4.3.2 BKM 得率的测定

每种方法平行试验 6 次计算粕得率，公式如下：

$$\text{杨梅核仁脱脂粕得率 (\%)} = \frac{\text{脱脂粕质量 (g)}}{\text{原料杨梅核仁质量 (g)}} \quad (\text{公式 4-1})$$

4.3.3 苦杏仁苷含量的测定

4.3.3.1 标准工作液的制备

精密称取苦杏仁苷标准品 10 mg，用甲醇溶液定容至 10 mL，获得 1 mg/mL 苦杏仁苷标准品溶液。取 1 mL 的 1 mg/mL 的苦杏仁苷溶液，用甲醇分别配置浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 、40 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、60 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、140 $\mu\text{g/mL}$ 的苦杏仁苷标准品溶液。在此浓度范围内峰面积与浓度具有良好的线性关系： $y=65.06x-177.86$ ($R^2=0.9982$)，如图 4-1。

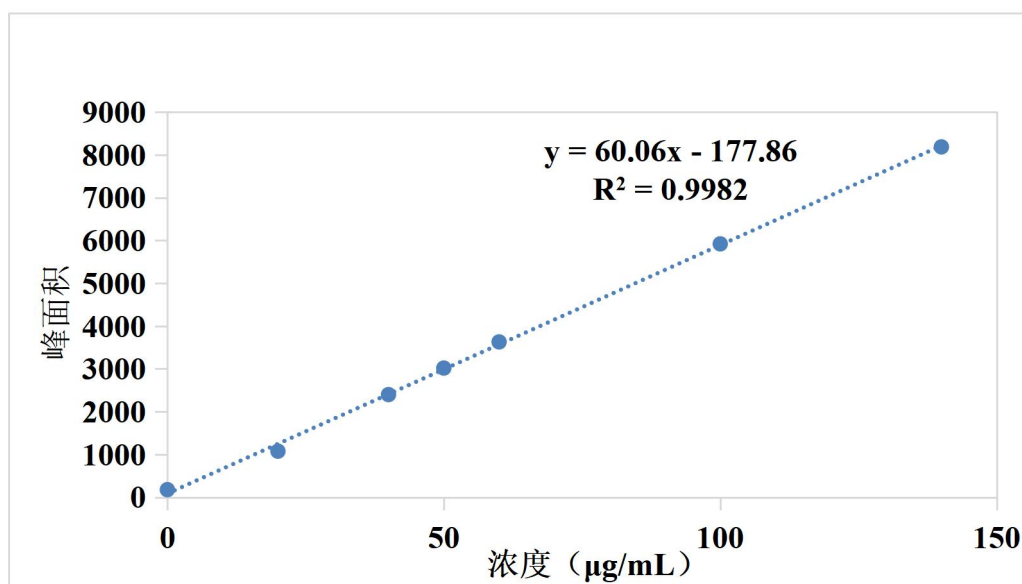


图 4-1 苦杏仁苷标准曲线

Figure 4-1 Standard curve of amygdalin

4.3.3.2 BKM 中苦杏仁苷含量的测定

采用 Mirzaei^[141]和 Hosseinzadeh 等人^[142]的方法(略有变更)从榨油后的 BKM 中提取苦杏仁苷。将 1 g 脱脂粕样品分别置于 50 mL 锥形瓶中, 再加入 10 mL 甲醇, 使用磁力搅拌器高速搅拌 10 h, 然后以 5000 rpm 离心 10 min, 取 2 mL 上清液通过 0.22 µm 膜滤器, 转移至高效液相中用于注射的样品瓶。

4.3.3.3 BKO 中苦杏仁苷含量的测定

参考 Mirzaei 等人^[141]的方法, 略作修改。精确取 BKO 1 mL, 加入 3 mL 蒸馏水, 漩涡振荡 3 h 后过夜。然后加入 1 mL 正己烷, 并在 180 rpm 下充分混合 5 h。通过这种方法, 油可以作为浸提介质中的非极性组分被除去。使用 0.22 µm 孔径的膜过滤器过滤 2 mL 水性液体, 并转移至样品瓶中, 用于进样。采用 HPLC 反相 C18 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5.0 µm) 分离, 检测温度 25°C, 流动相为乙腈: 水=15:85(v:v), 流速为 0.8 mL/min, 进样量 20 µL, 进样前过 0.22 µm 水系微滤膜, 检测波长 214 nm, 实验重复 3 次。

4.3.4 BKM 的脱毒处理

采用刘策等人^[143]的方法略加修改, 首先称取适量脱脂粕, 加入 1% 的柠檬酸溶液 (料液比 1:15, w:v) 在 90°C 水浴锅中浸泡 8 h, 每隔 1 h 换一次浸泡液, 最后将浸泡液低温烘干, 得到脱毒后的 BKM。将其编号为 CP-BKM、SE-BKM、

UAE-BKM、SEP-BKM、AE-BKM、SFE-BKM，接着测定苦杏仁苷含量。

4.3.5 脱毒后 BKM 的基本成分分析

参考张喆文等人^[144]的方法，使用近红外光谱仪分析粕的成分。将脱毒后的 BKM 样品在室温下静置 7 天，直至水分平衡并去除杂质。近红外光谱仪预热 30 min，将样品装入样品杯中刮平表面。随后利用近红外光谱仪对 BKM 进行成分分析。

4.3.6 脱毒后 BKM 的氨基酸组成分析

根据 GB5009.124-2016 标准方法进行处理，检测条件如下：色谱柱恒温 57℃；反应柱 135℃；采用柠檬酸（钠）pH 缓冲液梯度洗脱；检测波长范围为 440~570 nm；洗脱泵和衍生泵流速分别为 0.40 mL/min 和 0.35 mL/min；分析时间共 59 min。

4.3.7 脱毒后 BKM 的吸水指数和微观结构的测定

参考肖香等人^[145]的方法并加以修改，对脱脂粕进行吸水指数的测定。称取 2.0 g 样品于离心管中并加入 30 mL 蒸馏水溶解，在 30℃水浴锅中水浴 30 min，于 4000 r/min 离心 15min，倒掉上清液后称取重量。吸水指数的计算公式如下：

$$\text{吸水指数} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (\text{公式 4-2})$$

其中 m_0 为待测样品的样品重量（g）、 m_1 为离心管的重量（g）、 m_2 为离心管及样品的总重量（g）。

参考 Huang 等人^[146]的方法，取新鲜 BKM，用电镜导电胶粘台，镀金至 10 nm 厚，在冷场发射扫描电子显微镜中拍照，加速电压为 10 kV。

4.3.8 BKM 的 HS-GC-IMS 分析

采用 HS-GC-IMS 检测三种提取方法下 BKM 样品中的 VOCs。参考裴慧^[147]和苗榕芯等人^[148]的方法略作修改，将 2 g 脱毒后的脱脂粕放入 20 mL 顶空瓶中，在 60℃下以 500 rpm 的搅拌速度孵育 30 min。然后，在 85℃时使用加热注射器将顶空样品（0.5 mL）加入注射端口，化合物的分离是使用 WAX 色谱柱（15 m×53 mm×1 μm），温度为 60℃，而离子迁移率光谱温度设置为 45℃高纯氮气作为载气，梯度为 2 mL/min，2 min，10 min 内增加到 10 mL/min，20 min 内增加到 100 mL/min，100 mL/min 保持 20 min。漂移气体流量保持在 150 mL/min。按照 2.3.9

所述方法对籽粕中的 VOCs 进行定性表征以及风味成分分析。

4.3.9 数据分析流程

实验所有对象均设置了 3 组平行实验,数据分析处理使用了 Design-Expert 13 和 SPSS 软件。显著性检验水平 $p<0.05$ 表示差异显著。图表的绘制采用 Origin 软件。

4.4 结果与分析

4.4.1 脱脂方法对得粕率的影响

基于第二章的六组提取核仁油的方法,收集脱脂后的粕。各种提取方法对杨梅籽粕的得粕率(44.25%~53.67%)表现出不同差异。如图 4-2 所示,实验结果表明,压榨法的得粕率最高,因为压榨工艺操作简单,但因机械提取效率限制,其得油率低,导致粕中残存油脂较多。其次,超临界 CO₂ 法的得粕率位居第二,达到 48.09%。超临界法在提油过程中损失较少,因此得油率和得粕率都较高。直接有机溶剂法(46.97%)、汽爆辅助有机溶剂提取法(46.80%)和水酶法(46.87%)的得粕率相近,有机溶剂法虽然提取籽粕效率较高,但在时间和能耗上存在一定的劣势。水酶法有助于保留提取油脂的营养成分,主要依赖酶的催化作用,虽然能够减少油脂的氧化损失,却在油脂提取效率上受到限制。超声辅助有机溶剂法得粕率最低,仅为 44.25%,但其得油率最高。可见超声辅助提取法提取油脂较其它有机溶剂提取方法更彻底。这些方法通过仪器的作用和提高溶剂的渗透性,增强了油脂的提取效率,因此粕的得率略低。

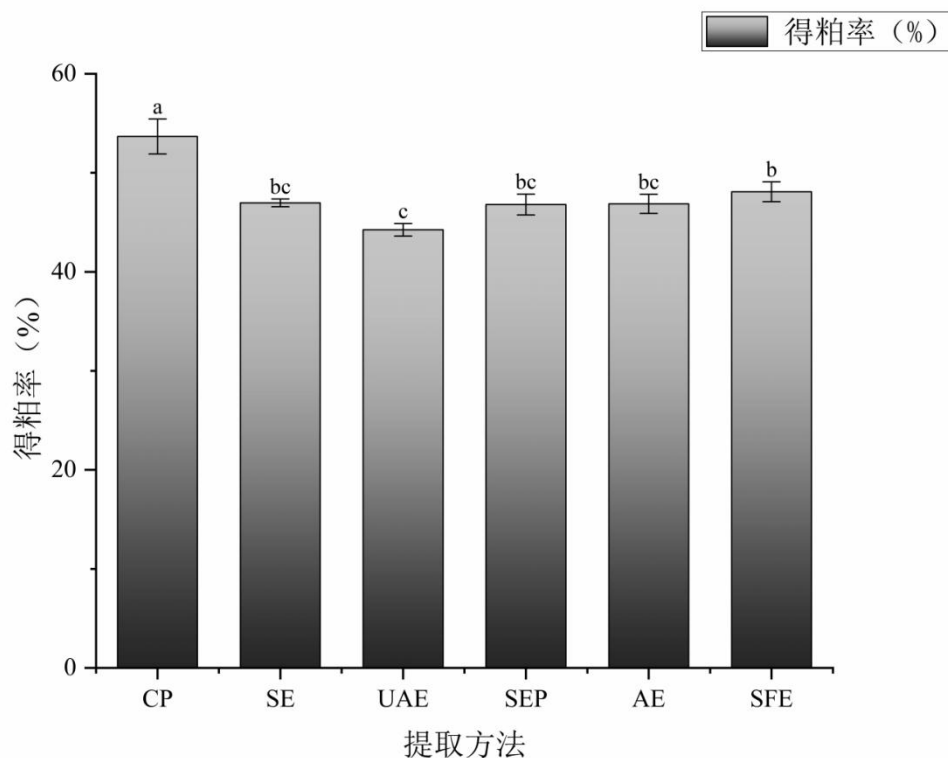


图 4-2 不同方法所提取 BKM 得率 (%，wt)

Figure 4-2 Yield of BKM by different methods (%，wt)

4.4.2 脱脂方法对苦杏仁苷含量的影响

4.4.2.1 BKM 和 BKO 中苦杏仁苷含量

国内外已有多项研究采用高效液相色谱法分析杏仁，桃仁，杨梅核仁等 [68,141,149,150]。本文试验以不同脱脂方法获得的杨梅核仁粕为原料。根据表 4-1 的数据显示，未经处理的杨梅核仁苦杏仁苷含量为 20.34 mg/g，不同方法提取的 BKO 中苦杏仁苷含量为 64.83~92.83 $\mu\text{g/mL}$ ，不同脱脂方法所得的 BKM 中苦杏仁苷含量范围为 26.12~33.58 mg/g。油中残留的苦杏仁苷含量远低于致死量，表明油品的安全性较高，质量较为优良。此外，氢氰酸主要通过苦杏仁苷水解反应生成，而油中的苦杏仁苷由于其化学性质，不容易在常温下水解成氢氰酸。因此，油中苦杏仁苷转化为氢氰酸的风险较小。在脱脂粕中，采用 SEP 法提取的 BKM 中苦杏仁苷含量最低，蒸汽爆破预处理法通过高温高压条件下迅速处理物料，能够促进苦杏仁苷的分解反应，从而有效降低杨梅核仁中的苦杏仁苷含量。UAE 法在高功率的超声作用下促进了苦杏仁苷的降解，因此得到的粕中苦杏仁苷含量

较低。值得注意的是, SFE 法得到的脱脂粕中, 苦杏仁苷含量也较低, 可能是 CO_2 在超临界的状态下溶解了部分苦杏仁苷。然而, 采用 CP 法得到的粕中苦杏仁苷含量较高, 表明低温压榨对杨梅核仁中苦杏仁苷含量的影响较小。综上, 采用不同提取方法获得的 BKO 中的抗营养因子含量较低, 不足以对人体健康构成威胁, 该研究结果为 BKO 的安全性评估提供了有力的依据, 同时也为其在食品和保健品中的应用奠定了基础。而 BKM 中的苦杏仁苷含量相对较高, 仍具有潜在的危害。

表 4-1 杨梅核仁中苦杏仁苷含量的分配规律

Table 4-1 Distribution rule of amygdalin content in kernel of bayberry

杨梅核仁 (未处理) 中苦杏仁 苷含量 (mg/g)	20.34±1.46					
	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
杨梅核仁得油率 (%)	30.95±0.17 ^d	46.71±0.72 ^c	49.49±0.65 ^a	45.64±0.49 ^c	46.85±0.49 ^{bc}	48.33±0.57 ^{ab}
BKO 中苦杏仁苷含量(μg/mL)	92.83±3.23 ^a	83.20±1.73 ^b	76.33±3.59 ^c	64.83±0.55 ^d	78.78±0.82 ^{bc}	73.10±2.87 ^c
杨梅核仁得粕率 (%)	53.67±1.76 ^a	46.97±0.40 ^{bc}	44.25±0.63 ^c	46.8±1.05 ^{bc}	46.87±0.97 ^{bc}	48.09±0.99 ^b
BKM 中苦杏仁苷含量 (mg/g)	33.58±2.48 ^a	31.30±0.71 ^{ab}	28.47±1.23 ^{bc}	26.12±1.49 ^c	30.17±0.75 ^{ab}	29.00±1.08 ^{bc}

4.4.2.2 杨梅核仁中苦杏仁苷含量的分配规律

根据提油过程中苦杏仁苷含量的分配规律, 绘制图 4-3。由表 4-1 中可以得到, 杨梅核仁中的苦杏仁苷主要集中在脱脂粕中, 而油脂中的苦杏仁苷含量仅为微量。这一结果表明, 苦杏仁苷在杨梅核仁中的分布具有较强的亲脂性, 倾向于集中在非油脂部分。然而, 值得注意的是, 采用汽爆辅助提取法处理的杨梅核仁油和脱脂粕中, 苦杏仁苷的含量均为最低。这一现象可能与汽爆过程中高温和压力的作用有关, 可能促使苦杏仁苷发生水解或转化, 从而导致其含量显著下降。超临界提取和超声波辅助提取法同样可以有效地减少苦杏仁苷含量, 尤其是在适宜的温度压强条件下, 苦杏仁苷会水解为无毒成分。水酶法和有机溶剂直接提取法在提取过程中更侧重于油脂的提取率, 对于苦杏仁苷的脱除影响不大。由图 4-3 可以看出, 不同提油方法对苦杏仁苷的降解程度存在明显差异。其中, SEP 法对杨梅核仁中的苦杏仁苷降解最为显著, 表明该方法可能在提取过程中引发了

较强的水解或化学反应。其次是 UAE 法，尽管降解程度较 SEP 法轻微，但苦杏仁苷的降解率也相对较高。相比之下，CP 法因采用压榨过程中的低温条件，保持了较为良好的苦杏仁苷稳定性，导致其降解率较低。此外，其他提取方法在温度、时间、溶剂类型等因素的作用下，可能对苦杏仁苷的稳定性、转化速率及降解程度产生了不同的影响。高温可能加速苦杏仁苷的水解或氧化，导致其降解程度加剧；而过长的提取时间也可能影响降解程度。

研究结果表明，苦杏仁苷在杨梅核仁中的迁移和转化受提取方法及处理条件的显著影响。苦杏仁苷在人体中可以水解成有毒的氢氰酸^[151]，据毒物委员会数据，氢氰酸会对人体健康产生极大危害，氰化物致死量约为 0.5~3.5 mg/kg^[152]。因此一定程度上限制了脱脂粕资源的开发利用。为了使得脱脂粕具有更高的可利用价值，需要对籽粕进行脱毒处理，这样不仅能够有效降低苦杏仁苷的含量，还能改善杨梅核仁副产品的安全性，为其未来的食品加工和利用提供了可行途径。

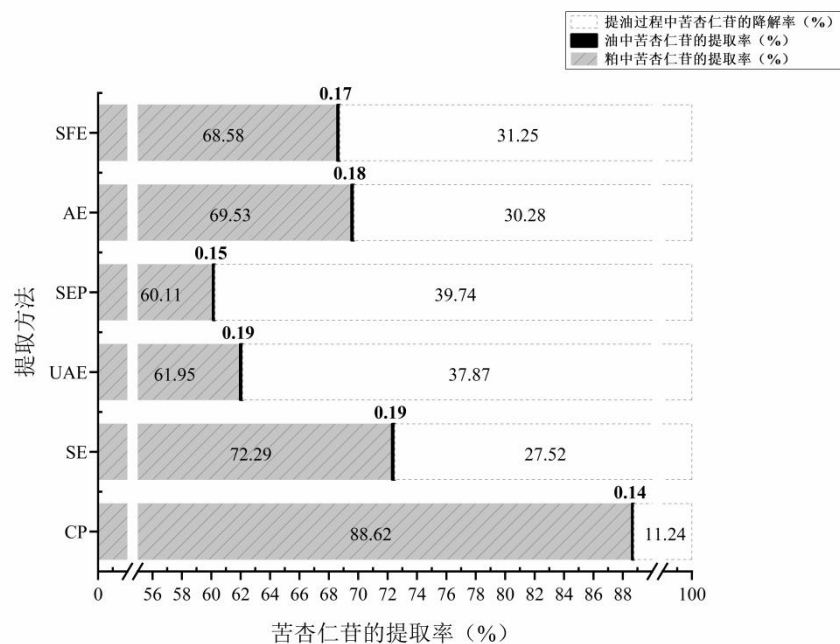


图 4-3 提油过程中苦杏仁苷含量的迁移

Figure 4-3 Migration of amygdalin content during oil extraction

4.4.3 BKM 的脱毒效果

本试验以不同方法提取的 BKM 为原料，分别置于 90℃的恒温水浴中，对 BKM 进行 8 h 的浸泡处理。根据表 4-2 所示结果，脱毒后的 BKM 中苦杏仁苷的

含量显著低于未经处理的样品。这表明浸泡高温脱毒法对苦杏仁苷含量的降低具有显著效果,其中 SFE 和 SEP 法表现出更好的去除效果。经过脱毒处理后,BKM 中的苦杏仁苷含量降低至 1.85~3.28 mg/g,相比于未脱毒处理的样品,减少幅度可达 90%以上。此外,CP 法也有效降低了苦杏仁苷的含量,虽然去除效果略逊一筹,但仍能显著减少其在脱脂粕中的残留。总之,尽管不同方法的提取效率有所不同,但经过脱毒处理后,苦杏仁苷的含量普遍降低,尤其是在使用高温和高压技术下,如超临界萃取技术、蒸汽爆破技术,苦杏仁苷的去除效果更加显著。这一结果进一步证明了高温处理在破坏苦杏仁苷结构、减少其含量方面的作用。通过适当的脱毒技术处理,BKM 中的苦杏仁苷含量可以有效降低,进一步降低了其潜在的危害。

BKM 经过浸泡高温处理后,苦杏仁苷的含量显著降低,从而有效减少了其潜在毒性。这一处理不仅为提高杨梅核仁的安全性提供了科学依据,还为其进一步的利用创造了条件。接下来,将对脱毒后的 BKM 进行营养品质分析

表 4-2 脱毒前后的 BKM 苦杏仁苷含量

Table 4-2 The amygdalin content of BKM before and after detoxification

苦杏仁苷含量	CP	SE	UAE	SEP	AE	SFE
脱毒前 BKM (mg/g)	33.58±2.48 ^a	31.30±0.71 ^a ^b	28.47±1.23 ^{bc}	26.12±1.49 ^c	30.17±0.75 ^{ab}	29.00±1.08 ^{bc}
脱毒后 BKM (mg/g)	3.28±0.16 ^a	2.49±0.11 ^b	2.19±0.09 ^c	1.85±0.08 ^d	2.60±0.07 ^b	1.98±0.12 ^{cd}
脱毒率 (%)	90.23±0.27 ^c	92.05±0.28 ^{cd}	92.32±0.15 ^{bc}	92.91±0.23 ^{ab}	91.37±0.37 ^d	93.19±0.24 ^a

4.4.4 脱毒后 BKM 的营养品质分析

4.4.4.1 脱毒后 BKM 的基本成分分析

根据 4.3.5 中的测定方法,BKM 基本成分的测定结果列于表 4-3。从结果中可以看出,不同提取方法对脱脂粕基本成分的含量产生了不同的影响。超临界提取法得到的脱脂粕,其脱毒后干基含量较高。BKM 中主要成分为蛋白质,其中 SFE-BKM 的蛋白含量高达 66.96%,而 CP-BKM 的蛋白含量最低,仅为 59.28%。值得注意的是,CP-BKM 中脂肪含量较高,这主要是因为压榨提取的油脂未能完全去除;相反,SFE-BKM 中脂肪含量较低,因此,超临界萃取法在 BKM 提取方面具有显著优势。

表 4-3 不同方法提取的杨梅仁脱脂粕脱毒后的基本成分

Table 4-3 Basic components of defatted bayberry kernel meal extracted by different methods after detoxification

检测指标	CP-BKM	SE-BKM	UAE-BKM	SEP-BKM	AE-BKM	SFE-BKM
干基 (%)	92.37±0.68 ^a	92.52±0.34 ^a	92.99±1.21 ^a	89.21±1.19 ^b	88.13±0.62 ^b	93.16±0.35 ^a
蛋白 (%)	59.28±0.05 ^c	59.98±0.11 ^c	61.72±0.16 ^b	60.92±0.82 ^{bc}	60.48±1.02 ^{bc}	66.96±0.66 ^a
灰分 (%)	10.89±0.02 ^a	8.69±0.08 ^d	7.82±0.04 ^e	7.89±0.02 ^e	9.69±0.06 ^b	9.33±0.08 ^c
脂肪 (%)	18.97±2.34 ^a	8.31±0.66 ^b	7.11±0.19 ^b	7.47±0.05 ^b	6.58±0.77 ^{bc}	3.92±0.03 ^c
纤维 (%)	1.98±0.01 ^e	2.66±0.04 ^d	2.09±0.02 ^e	3.12±0.03 ^c	4.91±0.05 ^a	4.5±0.07 ^b

4.4.4.2 脱毒后 BKM 的氨基酸组成分析

根据 4.3.6 节中的测定方法,脱毒后 BKM 氨基酸含量的测定结果列于表 4-4。不同脱脂方法对氨基酸总量也有不同的影响。SFE 法和 SEP 法提取 BKM 的氨基酸总量较高,均达到了 60 g/100 g,且谷氨酸的含量最高。AE-BKM 的氨基酸总量较低,这一结果与张喆文等人^[144]在提取巴旦木粕时的研究结果相似。各氨基酸的含量与氨基酸总量之间几乎呈正相关关系。值得注意的是,相较于有机溶剂提取法,超临界萃取法能够有效减少溶剂残留等品质问题。因此,超临界萃取法在食品生产中作为 BKM 的提取方法,具有广阔的应用前景。

表 4-4 不同方法提取的杨梅核仁脱脂粕脱毒后的氨基酸成分 (g/100 g)

Table 4-4 Amino acid composition of defatted bayberry kernel meal extracted by different methods (g/100 g)

氨基酸种类	CP-BKM	SE-BKM	UAE-BKM	SEP-BKM	AE-BKM	SFE-BKM
天冬氨酸	5.70±0.15 ^{ab}	5.00±0.25 ^c	5.31±0.18 ^{bc}	5.67±0.02 ^{ab}	3.74±0.12 ^d	5.92±0.22 ^a
苏氨酸	1.20±0.01 ^b	1.48±0.06 ^a	1.48±0.08 ^a	1.37±0.09 ^{ab}	1.29±0.11 ^{ab}	1.48±0.16 ^a
丝氨酸	2.37±0.31 ^a	2.44±0.12 ^a	2.98±0.34 ^a	2.69±0.28 ^a	2.99±0.13 ^a	2.86±0.16 ^a
谷氨酸	15.79±3.14 ^a	15.60±2.11 ^a	16.28±1.18 ^a	16.00±0.96 ^a	13.87±2.12 ^a	18.88±0.88 ^a
甘氨酸	2.86±0.05 ^a	2.92±0.42 ^a	3.38±1.09 ^a	3.58±0.69 ^a	2.07±0.01 ^a	2.90±0.64 ^a
丙氨酸	2.10±0.13 ^{ab}	1.92±0.42 ^{ab}	2.38±0.61 ^{ab}	2.08±0.03 ^{ab}	1.37±0.21 ^b	2.47±0.47 ^a
胱氨酸	0.20±0.01 ^{bc}	0.15±0.02 ^c	0.25±0.01 ^b	0.36±0.02 ^a	0.34±0.01 ^a	0.25±0.03 ^b
缬氨酸	1.97±0.02 ^{bc}	1.72±0.08 ^c	2.37±0.27 ^{ab}	2.84±0.22 ^a	1.98±0.12 ^{bc}	1.92±0.31 ^{bc}
蛋氨酸	2.37±0.19 ^{bc}	2.54±0.13 ^b	2.24±0.04 ^{bc}	1.04±0.02 ^d	2.00±0.14 ^c	3.02±0.21 ^a
异亮氨酸	1.67±0.23 ^{ab}	1.57±0.42 ^{ab}	1.88±0.07 ^a	2.01±0.01 ^a	1.29±0.11 ^b	1.94±0.09 ^a
亮氨酸	3.10±0.87 ^b	3.85±0.05 ^{ab}	4.20±0.59 ^{ab}	3.98±0.16 ^{ab}	3.15±0.02 ^b	4.79±0.48 ^a
酪氨酸	1.92±0.03 ^b	2.10±0.21 ^b	3.47±0.34 ^a	3.65±0.98 ^a	3.59±0.33 ^a	2.74±0.44 ^{ab}
苯丙氨酸	1.53±0.03 ^d	2.28±0.02 ^c	3.06±0.06 ^b	3.64±0.03 ^a	3.60±0.05 ^a	3.64±0.21 ^a
组氨酸	1.36±0.02 ^d	1.68±0.21 ^{bcd}	1.70±0.16 ^{bc}	1.84±0.11 ^b	1.39±0.03 ^{cd}	2.89±0.05 ^a
赖氨酸	1.10±0.01 ^d	0.98±0.02 ^c	1.28±0.03 ^c	1.62±0.02 ^b	1.98±0.03 ^a	1.67±0.06 ^b
精氨酸	9.47±0.84 ^a	9.34±1.02 ^a	9.70±2.11 ^a	10.08±0.34 ^a	10.02±0.27 ^a	10.98±1.14 ^a
氨基酸总量	54.72±8.02 ^a	55.56±5.56 ^a	61.97±7.19 ^a	62.45±3.98 ^a	54.67±3.81 ^a	68.37±5.55 ^a

4.4.4.3 脱毒后 BKM 的吸水指数分析

脱脂粕常用于食品加工或饲料中,吸水指数较高的脱脂粕有助于提升其膨胀性和口感,便于消化吸收^[153]。此外,较高的吸水指数还常被应用于产品的稠度调节、膨化效果以及烘焙过程中保持一致性^[154]。根据表 4-5 的数据显示,不同脱脂提取 BKM 的吸水指数(203.02%~280.57%)也有差异,AE-BKM 的吸水指数为 280.57%,明显高于其他提取方法。SFE-BKM 的吸水指数为 255.56%,仅次于 AE-BKM,且高于 SE-BKM、UAE-BKM、SEP-BKM 和 CP-BKM。具体而言,SEP-BKM 的吸水指数高于 SE-BKM 和 UAE-BKM。该结果的分析可结合粕

的微观结构深入探讨。

表 4-5 不同方法提取的 BKM 吸水指数

Table 4-5 Water absorption index of BKM extracted by different methods

	CP-BKM	SE-BKM	UAE-BKM	SEP-BKM	AE-BKM	SFE-BKM
m ₀ (样品重量, g)	2.0567	2.0861	2.0739	2.0341	2.0249	2.0395
m ₁ (离心管, g)	10.4361	10.7796	10.4965	10.5067	9.4112	10.1135
m ₂ (总重量, g)	14.7795	15.0149	14.9597	15.1840	15.0924	15.3255
吸水指数 (%)	211.22	203.02	215.19	229.98	280.57	255.56

4.4.4.4 脱毒后 BKM 的微观结构分析

利用台式 S4800 扫描电镜, 对不同提取方法的 BKM 在 7000 倍下进行扫描观察其形态, 并结合吸水指数分析。由图 4-4 (A) 可得, CP-BKM 的表面非常光滑, 没有出现明显的表层变化, 可见籽粕中还残留有大量油脂包裹于籽粕内。有机溶剂法提油时, 所使用的溶剂先是渗透进杨梅核仁里, 利用相似相溶原理提取油脂^[155]。由图 4-4 (B)、(C)、(D) 可知, 以上三者的粕粉在脱毒后其表面有油脂分子且生成了脂肪复合物, 呈蜂窝状结构, 说明有一定的油脂残留。SE-BKM 的颗粒相对均匀且完整, 细胞壁保持较好。表面可能显得较为光滑, 内部结构相对紧凑, 孔隙较小, 显示出一定的干燥感。UAE-BKM 的颗粒形状较为不规则, 表面较粗糙, 细胞壁可能出现部分破裂, 孔隙增多, 细胞内容物的流失使得粕表面呈现一定的松散感, 因此吸水指数略低, 仅为 215.19%。而 SEP-BKM 的颗粒大小不均, 表面非常粗糙, 细胞壁破裂显著, 细胞结构明显膨胀。由于汽爆的作用, 可能会观察到大量孔隙和空洞, 显示出其高度的水溶性和吸水性, 其吸水指数为 229.98%。水酶法利用酶作用于原料细胞壁使其破裂, 促进油脂溢出, 由图 4-4 (E) 可以观察到, AE-BKM 的表面存在许多坑洼和孔洞, 水分渗透至原有油脂位置, 导致吸水指数达到 280.57%, 显著高于 SE-BKM、UAE-BKM 和 SEP-BKM。这是因为水酶法通过油水亲和性和密度差异, 将油脂从颗粒中分离到水相中^[156], 因此鲜有蜂窝状结构, 且表面没有油脂残留。此外, SFE-BKM 的吸水指数为 255.56%, 比其他方法高出不少, 由图 4-4 (F) 可知, 籽粕脱毒后表面光滑, 可能出现微小的孔隙, 但比水酶法的小, 因此吸水指数会比水酶法略低,

可以观察到图中有一些细胞壁的破裂和内部结构的变化,反映了超临界流体提取的效果。

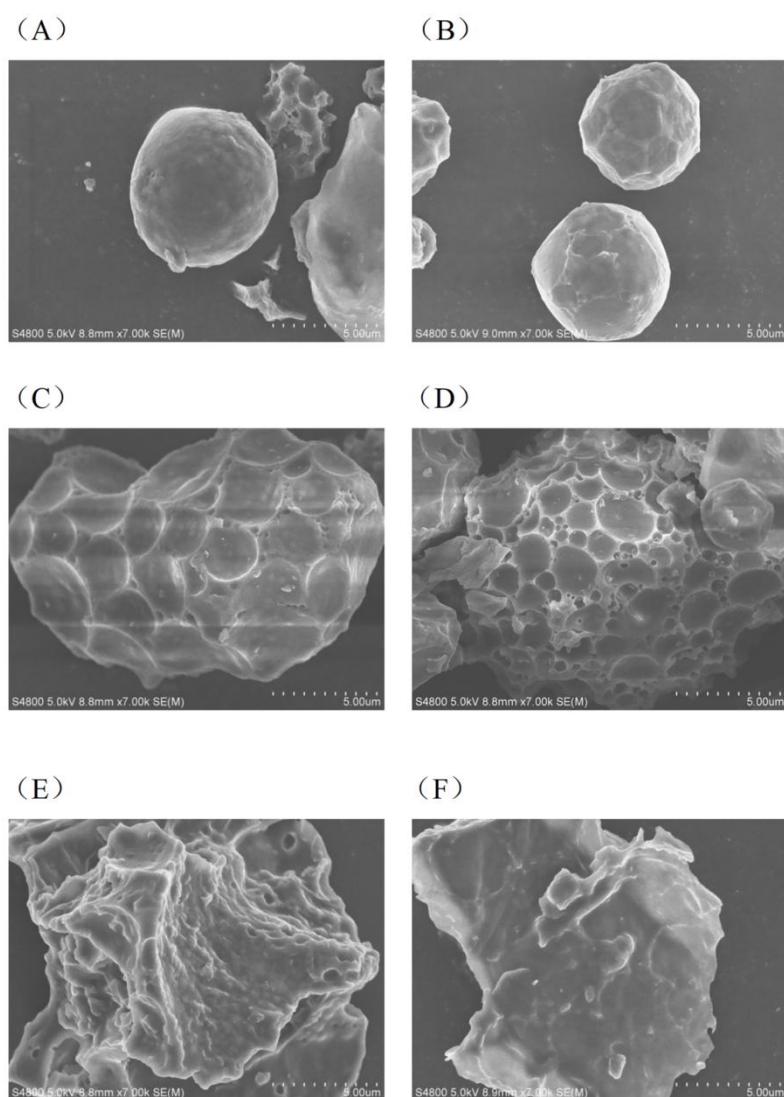


图 4-4 杨梅核仁脱脂粕扫描电镜图

Figure 4-4 Scanning electron microscope diagram of bayberry kernel defatted meal

注: (A) CP-BKM 的扫描电镜图; (B) SE-BKM 的扫描电镜图; (C) UAE-BKM 的扫描电镜图; (D) UAE-BKM 的扫描电镜图; (E) AE-BKM 的扫描电镜图; (F) SFE-BKM 的扫描电镜图。

4.4.5 脱毒后的 BKM 的风味成分分析

通过对脱毒后的六种籽粕的基本成分和氨基酸分析,以及显微结构和吸水指数变化,最终筛选出三种脱毒后的 BKM 进行接下来的研究。筛选出的籽粕分别

为 SFE-BKM、UAE-BKM 和 AE-BKM。接下来将通过 HS-GC-IMS 对这三种籽粕进行风味成分的研究。

4.4.5.1 通过 HS-GC-IMS 检测 BKM 挥发性有机化合物

如表 4-6 和图 4-5 A 所示，通过 GC-IMS 检测了三种 BKM 的挥发性风味成分。共鉴定出 35 种 VOCs，其中包括 8 种酯类、6 种萜烯类、4 种醛类、4 种酮类、4 种吡嗪类、3 种呋喃类、2 种吡啶类、2 种醚类和 2 种芳香烃类化合物。颜色的深浅反映了信号的强度。结果表明，脱脂粕中的主要风味成分是酯类和萜烯类化合物。图 4-5 B 展示出了作为参比的 SFE-BKM 样品的挥发性芳香化合物。结果表明，不同处理方法显著影响了脱脂粕的挥发性化合物的种类和浓度，从而导致风味差异。其中 AE-BKM 中鉴定出的 VOCs 信号强度高于 SFE-BKM 和 UAE-BKM，且其浓度也较高。AE-BKM 样品的挥发性芳香化合物（VOCs）呈现出较为复杂的组成，包含了多种酯类、萜烯类、醛类以及一些特征性的芳香烃化合物，这些香气成分在脱脂粕的风味中起到了重要的贡献作用。相比之下，SFE-BKM 和 UAE-BKM 样品的 VOCs 种类较为单一，主要集中在呋喃类和一些低分子量的酮类化合物上，虽然风味上缺乏多样性，但是样品整体呈现出较为浓郁的植物性气息。总的来说，脱脂粕的风味不仅依赖于脂肪酸组成的变化，还与挥发性化合物的种类、浓度及处理方式密切相关。

表 4-6 三种方法提取 BKM 的 VOCs 清单

Table 4-6 Three methods to extract VOCs list of BKM

类别	化合物	CAS 号	方程式	分子量	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms	产物
酯类: 8								
1	(Z)-3-Hexenyl acetate	C3681718	$C_8H_{14}O_2$	142.2	1003.7	363.802	1.32618	
2	3-Methylbutyl butanoate	C106274	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1062.1	615.625	1.40926	
3	Butyl lactate	C138227	$C_7H_{14}O_3$	146.2	1011.9	391.819	1.26006	
4	Hexyl acetate	C142927	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1019.2	418.41	1.39472	
5	Isopentyl propanoate	C105680	$C_8H_{16}O_2$	144.2	966.7	267.706	1.35626	
6	Butyl propanoate	C590012	$C_7H_{14}O_2$	130.2	910.9	169.856	1.28314	
7	Ethyl-3-hydroxybutyrate	C5405414	$C_6H_{12}O_3$	132.2	912.6	172.21	1.17389	
8	2-Methylbutyl acetate	C624419	$C_7H_{14}O_2$	130.2	876.4	130.178	1.27798	
萜烯类: 6								
1	Limonene	C138863	$C_{10}H_{16}$	136.2	1026.7	447.595	1.28611	单体
2	Limonene	C138863	$C_{10}H_{16}$	136.2	1026.5	446.609	1.67235	二聚体
3	1-Phellandrene	C4221981	$C_{10}H_{16}$	136.2	1009.8	384.617	1.23493	
4	Beta-pinene	C127913	$C_{10}H_{16}$	136.2	980.7	299.857	1.22086	
5	Alpha-phellandrene	C99832	$C_{10}H_{16}$	136.2	1015.9	406.223	1.68715	
6	(-)-Beta-pinene	C18172673	$C_{10}H_{16}$	136.2	966.4	266.953	1.2167	
醛类: 4								

续表 4-6

1	(E)-2-Heptenal	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	956.2	245.722	1.25301	单体
2	(E)-2-Heptenal	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	941.7	218.277	1.24443	二聚体
3	3-(Methylthio)propanal	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	911.4	170.528	1.39841	
4	Heptanal	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	895.3	149.681	1.33218	
酮类: 4								
1	5-Methyl-2-hepten-4-one	C81925817	C ₈ H ₁₄ O	126.2	973.7	283.27	1.21981	
2	2-Cyclohexen-1-one	C930687	C ₆ H ₈ O	96.1	923.3	188.014	1.10938	单体
3	2-Cyclohexen-1-one	C930687	C ₆ H ₈ O	96.1	925.7	191.713	1.41992	二聚体
4	3-Methyl-2-cyclopentenone	C2758181	C ₆ H ₈ O	96.1	968.9	272.414	1.40271	
吡嗪类: 4								
1	2-Ethyl-5-methylpyrazine	C15707230	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	1000.7	354.148	1.17665	
2	2-Ethyl-6-methylpyrazine	C13925036	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	995.2	337.528	1.17966	单体
3	2-Ethyl-6-methylpyrazine	C13925036	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	1003.6	363.742	1.63684	二聚体
4	2,3,5-Trimethylpyrazine	C14667551	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	1011.4	389.971	1.6223	
呋喃类: 3								
1	Methyl ester-2-furancarboxylic acid	C611132	C ₆ H ₆ O ₃	126.1	974.1	284.345	1.15353	
2	5-Methyl-2-furanmethanol	C3857258	C ₆ H ₈ O ₂	112.1	969.7	274.295	1.26372	单体
3	5-Methyl-2-furanmethanol	C3857258	C ₆ H ₈ O ₂	112.1	969	272.75	1.55239	二聚体
吡啶类: 2								

续表 4-6

1	3-Ethyl-pyridine	C536787	C ₇ H ₉ N	107.2	969.8	274.373	1.11836	单体
2	3-Ethyl-pyridine	C536787	C ₇ H ₉ N	107.2	956.1	245.514	1.51196	二聚体
醚类：2								
1	Diethylene glycol dimethyl ether	C111966	C ₆ H ₁₄ O ₃	134.2	951.1	235.762	1.15583	
2	Diethyl disulfide	C110816	C ₄ H ₁₀ S ₂	122.2	925.7	191.713	1.29519	
芳香烃类：2								
1	Phenol	C108952	C ₆ H ₆ O	94.1	986.6	314.814	1.08419	
2	1-Methyl-4-isopropylbenzene	C99876	C ₁₀ H ₁₄	134.2	1023.5	435.03	1.29724	

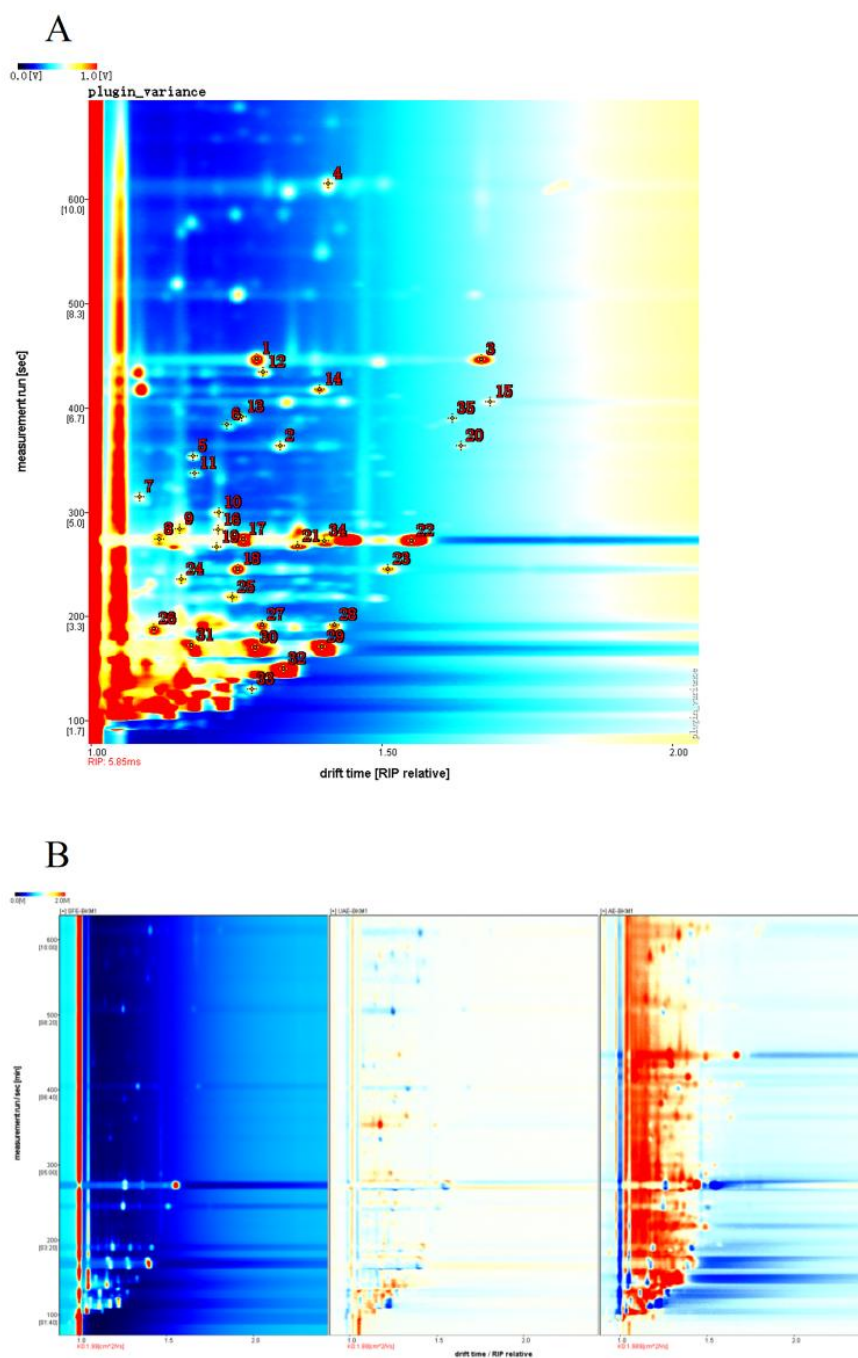


图 4-5 HS-GC-IMS 谱图

Figure 4-5 HS-GC-IMS spectrogram

注：A：顶视图水平坐标 1.0 处的红色竖线是蓝色背景中的反应离子峰。图中的每个点都代表一种挥发性有机化合物。B：以 SFE-BKM 作为参比，从其余光谱中减去 SFE-BKM 中的信号峰，获得 SFE-BKM、UAE-BKM 和 AE-BKM 三个样品光谱的差异。

4.4.5.2 BKM 的 VOCs 指纹图谱

如表 4-6 和图 4-6 所示, SFE-BKM 的特征性风味主要包含醛类的 (E)-2-Heptenal、酮类的 2-Cyclohexen-1-one、呋喃类的 5-Methyl-2-furanmethanol 等。酮类化合物来源于氨基酸的降解和不饱和脂肪酸的氧化, 其浓度阈值明显高于醛类, 通常呈现出脂肪味和焦香味^[157,158]。呋喃则主要通过碳水化合物降解或焦糖化反应生成, 显著提升食品的整体感官特性, 尤其是焦糖风味^[159,160]。UAE-BKM 的特征性风味成分是 2-Ethyl-5-methylpyrazine, 该化合物具有略带甜感的烘焙坚果风味, 常被认为是一种温暖而舒适的香气成分。AE-BKM 的特征性风味成分较丰富, 主要包含酯类、萜烯类和吡嗪类等化合物, 其中吡嗪的气味阈值较低, 通常具有烧烤、坚果和焦香味^[161]。此外, AE-BKM 的风味成分中还鉴定出包含了多种化学成分的二聚体, 例如 Limonene、(E)-2-Heptenal、2-Ethyl-6-methylpyrazinedeng。SFE-BKM 与 UAE-BKM 相比, 呈现出更为清新的香气, 主要由酯类和醛类物质主导。超声波辅助提取则能够有效减少一些不良的草腥味和脂肪酸气味, 改善了风味的平衡^[162]。此外, 超声预处理对脱脂粕的风味改善具有一定优势, 能够增强香气的浓郁度, 并降低一些不愉快的气味成分。与不同方法提取 BKO 的风味成分类似, 由于高温容易诱发美拉德反应, 使得脂质氧化、蛋白质变性和糖降解^[121], 因此在 AE 和 SFE 中萃取的 BKM 检测到的挥发性物质较丰富。(E)-2-Heptenal, 作为脂肪酸的氧化产物, 不仅在 BKO 中被鉴定出, 也在 AE-BKM 中有所发现。SFE-BKM 和 UAE-BKM 中均发现了 Butyl propanoate 和 3-Methylbutyl butanoate, 但是浓度有所不同, 从图 4-6 可以看出, 超声辅助己烷提取方法下的浓度相对较低。总的来说, SFE-BKM 和 UAE-BKM 的风味成分在种类上的差异并不显著, 主要表现在浓度上的差异, 通过这些化合物的协同作用, 共同显著增强了 BKM 样品的风味特征。

通过上述研究可得出结论, UAE-BKM、SFE-BKM 和 AE-BKM 在风味上各具独特特点。特别是采用 AE 提取法得到的 BKM, 展现出了更为丰富的风味化合物, 赋予样品复杂且多层次的感官特性, 增强了整体的风味表现。

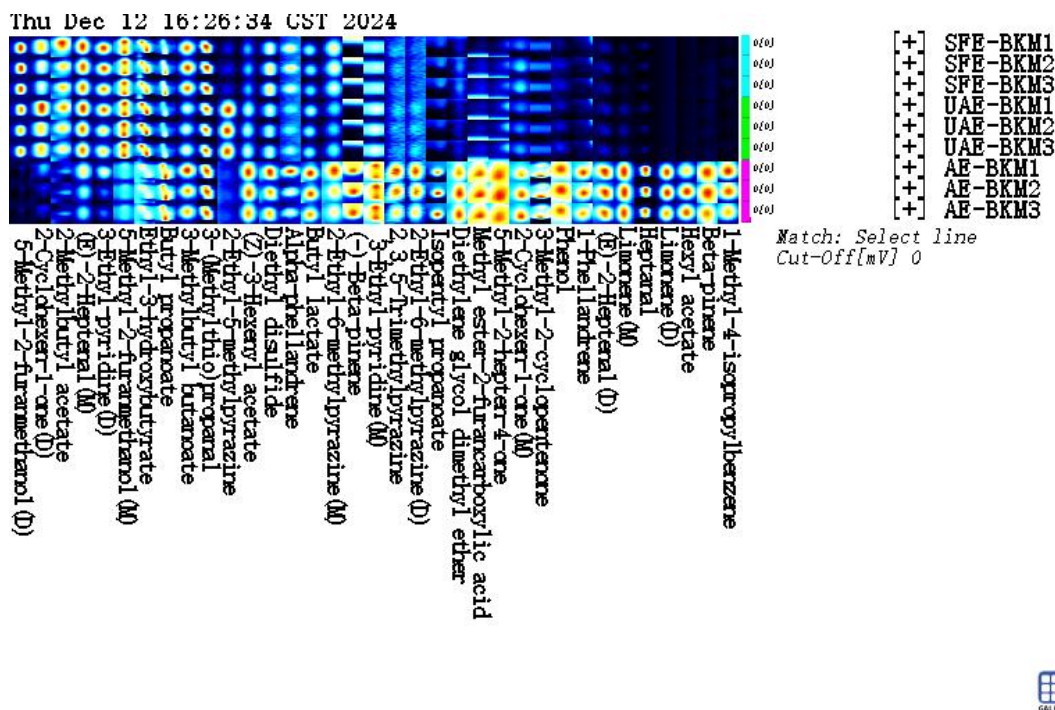


图 4-6 三种方法提取的 BKM 的指纹图谱

Figure 4-6 Fingerprints spectra graph of BKM extracted by three methods

注: SFE-BKM1、SFE-BKM2、SFE-BKM3: 超临界 CO₂法提取的杨梅核仁脱脂粕; UAE-BKM1、UAE-BKM2、UAE-BKM3: 超声辅助己烷法提取的杨梅核仁脱脂粕; AE-BKM1、AE-BKM2、AE-BKM3: 水酶法提取的杨梅核仁脱脂粕。

4.4.5.3 BKM 通过 GC-IMS 的动态主成分分析

为了进一步明确不同脱脂方法对 BKM 中 VOCs 成分的影响, 采用动态 PCA 插件生成了 PCA 图。如图 4-7 所示, PC1 和 PC2 的累积贡献率达到 96%, 表明这两个主成分能够充分反映样本之间的主要差异和规律性, 进而有效揭示不同脱脂方法对 BKM 中 VOCs 成分的影响。SFE 和 UAE 提取的 BKM 样品在 PC1 轴上呈现出明显的分离趋势, 而三者 in PC2 轴上也显示出一定的分离现象。这表明, SFE、UAE 和 AE 提取的 BKM 样品在主要成分的差异上具有显著的区分度, 同时在次要成分上也存在一定的差异。结合图 4-6, 可以看出, SFE 和 UAE 与 SFE 提取的 BKM 样品主要表现在风味种类上的差异, 而 SFE 与 UAE 提取的 BKM 样品主要表现在浓度上的差异。此外, AE 提取的 BKM 样品与 SFE 和 UAE 提取的样品在某些特定挥发性成分上呈现出独特的分布特征, 这可能与不同脱脂方法对 BKM 中 VOCs 的选择性提取能力有关。

总体而言, GC-IMS 的 PCA 分析表明, 不同脱脂方法对 BKM 中 VOCs 的影响体现在挥发性化合物的种类和相对丰度的变化上。通过 PCA 的综合分析, 可以明确不同脱脂方法对 BKM 中 VOCs 成分的影响, 并为进一步优化提取工艺提供了理论依据。

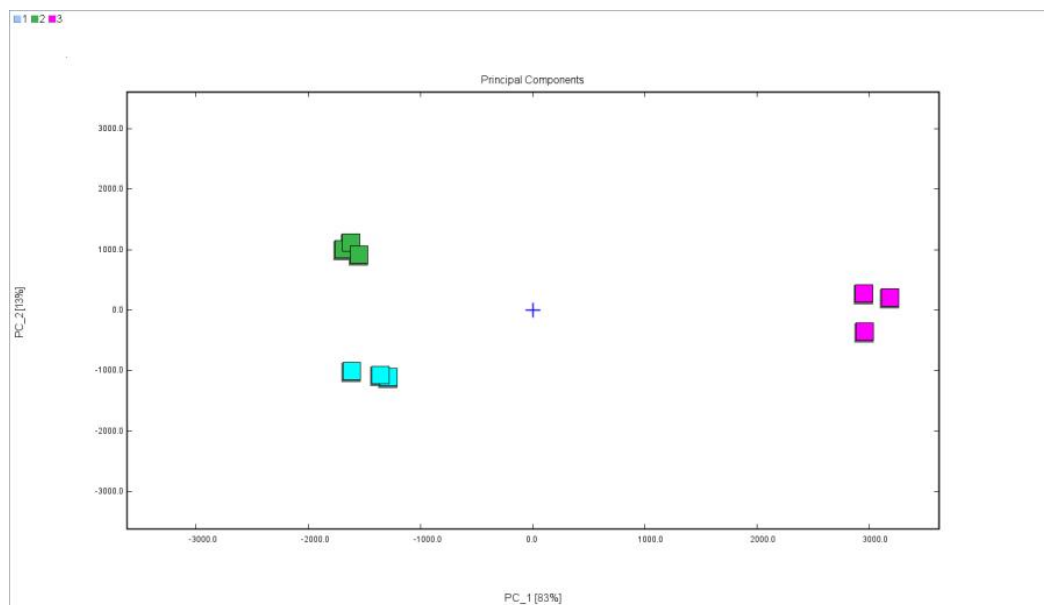


图 4-7 GC-IMS 的主成分分析

Figure 4-7 PCA analysis of GC-IMS

4.5 本章小结

分析 BKM 中苦杏仁苷的成分及其迁移规律, 并采用浸泡高温脱毒法对 BKM 进行脱毒处理。通过对脱毒后的不同处理方法提取的 BKM 进行成分分析, 探讨其基本成分、吸水指数、微观结构以及氨基酸成分的变化。通过比较各提取方法的优缺点, 筛选出三种优选脱脂粕样品, 进一步进行风味成分分析。

(1) 不同提取方法对杨梅籽粕的得粕率 (53.67%~44.25%) 表现出差异, 超声辅助己烷提取法提取油脂较其它有机溶剂提取方法更彻底, 压榨法因其机械提取效率限制得粕率最高。不同方法提取的 BKO 中苦杏仁苷含量为 64.83~92.83 $\mu\text{g/mL}$, BKM 中苦杏仁苷含量范围为 26.12~33.58 mg/g , 经过脱毒处理后, BKM 中的苦杏仁苷含量降低至 1.85~3.28 mg/g , 相比于未脱毒处理的样品, 减少幅度可达 90%以上。

(2) 不同脱脂方法对脱脂粕基本成分的含量产生了不同的影响。超临界提取法得到的脱脂粕, 其脱毒后干基含量较高。BKM 中主要成分为蛋白质, CP

提取法得到的粕中脂肪含量较高。不同提取方法对氨基酸总量也有不同的影响，SFE 法和 SEP 法提取 BKM 的氨基酸总量较高，均达到了 60 g/100 g。不同方法提取 BKM 的吸水指数在 203.02%~280.57%，结合微观结构观察后发现 SFE 法、UAE 法和 AE 法提取的籽粕质量较好。

(3) 通过 GC-IMS 分析，鉴定出 35 种挥发性有机化合物 (VOCs)，酯类和萜烯类是脱脂粕的主要风味类型。不同提取方法 (AE、SFE、UAE) 对 BKM 的 VOCs 种类和浓度产生了显著影响，进而导致了 BKM 风味的差异。总的来说，采用不同的提取方法能够显著影响脱脂粕的挥发性化合物组成和浓度，从而影响其最终的风味特征。在这三种方法中，AE 提取法所得到的 BKM 展现出最为丰富的风味。

第 5 章 主要结论与展望

5.1 主要结论

(1) 经过试验确定的提取方法分别为：压榨法(CP)、直接溶剂提取法(SE)、超声辅助己烷提取法(UAE)、汽爆辅助己烷提取法(SEP)、水酶法(AE)、超临界 CO₂ 萃取法(SFE)。不同方法提取 BKO1-6 的得率浮动在 30.95%~49.49%；BKO 样品酸价和过氧化值均符合标准食用油的标准。C16:0、C18:0、C18:1、C18:2 是 BKO 中主要的脂肪酸。所提取六种的 BKO 总甾醇含量为 384.67~597.14 mg/100 g，BKO 中主要的植物甾醇为 β -谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇。总生育酚的含量为 632.09~1227.62 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ，分别由 α -生育酚(530.96~1080.31 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)、 β -生育酚(36.51~81.65 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)、 γ -生育酚(1.10~2.27 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)和微量 δ -生育酚(0~0.05 $\mu\text{g}/100\text{ g}$)组成。在 6 种提取方法中，BKO 的极性、非极性和全油提取物对 DPPH 自由基的均有不同程度的清除能力。此外，在 BKO 中共鉴定出 67 种 VOCs，包括醇、酯、醛、酮、酸和吡嗪等化合物。主成分分析表明，这些风味化合物可以用来区分不同方法提取的 BKO。

(2) 采用 UPLC-QTOF-MS 对不同提取方法获得的 BKO 进行了脂质组学分析。分别对 BKO1、BKO2、BKO3、BKO4、BKO5 和 BKO6 的脂质组成进行定性和定量分析。通过多元统计分析以及显著差异脂质筛选，结果鉴定出 37 种共同差异脂质。显著不同的脂质可以用作潜在的生物标志物，以区分 BKO 的六种提取方法，以及其它掺假检测和质量鉴别应用。本研究阐明了 BKO 的脂质组成，证实了不同提取方法对油中脂质的影响。本研究结果有助于了解 BKO 的加工机理，为未来特定脂质的研究提供有用的信息，促进 BKO 的发展和应用。

(3) 分析 BKM 中苦杏仁苷的成分及其迁移规律，并采用浸泡高温脱毒法对 BKM 进行脱毒处理。发现脱毒后 BKM 的基本成分、氨基酸成分、吸水指数、以及微观结构分别展示出不同的差异。通过比较六种籽粕结合提取方法的优缺点后筛选出 SFE-BKM、UAE-BKM 和 AE-BKM 样品进行风味分析。发现采用不同提取方法对 BKM 的挥发性有机化合物的种类和浓度产生了显著影响，进一步影

响了其风味特征。总体而言，酯类和萜烯类是主要的风味类别，其中 AE 法提油获得的脱脂粕展现出最为丰富的风味特征。

5.2 创新点

(1) 系统研究了六种提取方法，揭示了 BKO 的成分与抗氧化性能，并鉴定出 67 种挥发性有机化合物，为风味分析和品质鉴别提供依据。

(2) 创新采用 UPLC-QTOF-MS 技术，识别出 37 种差异脂质，揭示不同提取方法对 BKO 脂质组成的影响，为植物油质量检测提供技术支持。

(3) 系统探讨了 BKM 的高温脱毒处理并评价其基本营养品质，为 BKM 的高附加值利用奠定理论基础。

5.3 展望

(1) 尽管本研究已初步筛选了六种提取方法，但提取效率和得率存在一定的波动。因此，未来可以进一步优化提取工艺，探讨各方法在不同条件下（如温度、溶剂浓度、提取时间等）的最佳参数，以提高 BKO 的得率和品质稳定性。此外，通过比较多种提取方法的优劣，为工业化生产提供可行的标准化操作流程。本研究表明，BKO 中富含多种脂肪酸，尤其是 C16:0、C18:0、C18:1 和 C18:2，这些脂肪酸的健康效益尚需进一步评估。未来的研究可以探讨这些脂肪酸在人体内的代谢路径及其潜在的生物学效应，尤其是在改善心血管健康、调节脂质代谢等方面的作用。同时，也可以探索其在膳食中替代传统油脂的潜力。研究结果显示，BKO 中含有 β -谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇等植物甾醇，这些成分具有降血脂、抗氧化等健康益处。未来可以进一步评估这些甾醇的生理功能，尤其是它们在抗炎、免疫调节、降低胆固醇等方面的作用。此外，可探索如何通过提取工艺的改进提高植物甾醇的含量，从而增加 BKO 的附加值。

本研究发现提取方法对 BKO 的风味化合物（VOCs）种类和含量产生了显著影响。未来可以进一步采用气相色谱-质谱联用技术等高效分析手段，对不同提取方法得到的油脂进行风味组分的定量分析，系统阐明挥发性有机化合物在油脂中的分布特征及其与风味感知的关系。通过建立风味特征数据库，可以为 BKO 的品质控制和市场定位提供理论依据。

(2) 通过 UPLC-QTOF-MS 对 BKO 的脂质组学分析，发现了 37 种共同差

异脂质,这些脂质可以作为潜在的生物标志物,用于油品的质量鉴别和掺假检测。未来可以进一步验证这些差异脂质在其他植物油中的普遍性,并探索其作为食品质量控制和安全检测工具的潜力。此外,脂质组学的方法也可用于优化 BKO 的生产工艺和提高油品的一致性。

(3) BKM 的成分变化及其风味特征的研究,表明了不同提取方法对 BKM 风味的影响。未来可以进一步研究脱脂粕中其他潜在的生物活性成分,并探索其在食品加工和保健品领域的应用。此外,对脱脂粕风味的进一步改良与创新,可能为其在食品加工业中的应用开辟新道路,提升其附加值。

总之, BKO 的提取工艺、成分分析、风味特征以及脂质组学等方面的研究为该油品的产业化和功能化应用提供了宝贵的数据和理论支持。未来的研究将继续深化对 BKO 和脱脂粕的功能性与应用前景的探索,推动其在健康食品、保健品及其他领域的广泛应用。

参考文献

- [1] Sun C, Huang H, Xu C, etc. Biological activities of extracts from Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.): a review[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2013, 68: 97-106.
- [2] Zhang W, Li X, Zheng J, etc. Bioactive components and antioxidant capacity of Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. and Zucc.) fruit in relation to fruit maturity and postharvest storage[J]. European Food Research Technology, 2008, 227: 1091-1097.
- [3] 李杨. 大豆全产业链加工研究进展[J]. 大豆科技, 2022, 1: 14-26.
- [4] Beyzi E, Gunes A, Beyzi S B, etc. Changes in fatty acid and mineral composition of rapeseed (*Brassica napus* ssp. *oleifera* L.) oil with seed sizes [J]. Industrial Crops Products, 2019, 129: 10-14.
- [5] 陈俊宇, 孔伟华, 黄怡, 等. 东魁杨梅种仁油提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(12): 169-174.
- [6] 夏其乐. 杨梅渣黄酮类物质的研究及其核仁油的初步分析[D]. 浙江: 浙江大学, 2004.
- [7] Cheng J, Ye X, Chen J, etc. Nutritional composition of underutilized bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) kernels[J]. Food Chemistry, 2007, 107 (4): 1674-1680.
- [8] 戚向阳, 曹少谦, 陈伟, 等. 超临界流体萃取杨梅核仁油脂的组成及其抗氧化活性的研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(04): 51-56.
- [9] Xia Q, Pan S, Zheng M, etc. Fatty acid profile, oxidative stability and toxicological safety of bayberry kernel oil[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 60: 92-97.
- [10] 成纪予. 杨梅核的综合利用研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2008.
- [11] 葛邦国, 朱风涛, 吴茂玉, 等. 杨梅加工下脚料综合利用现状[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(03): 190-192.

- [12] Soong Y-Y, Barlow P J. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds[J]. Food Chemistry, 2004, 88 (3): 411-417.
- [13] 杨云云, 谢丹, 罗静茹, 等. 杨梅核仁油的提取、营养价值及其加工副产物利用进展[J]. 中国油脂, 2025, 50(02): 29-33.
- [14] Ju J, Xie Y, Guo Y, etc. Antibacterial activities of bayberry extract on foodborne pathogens and identification of its active components[J]. Food and Agricultural Immunology, 2019, 30 (1): 385-397.
- [15] 李小鹏, 董文斌. 植物油脂提取工艺研究新进展[J]. 现代商贸工业, 2007(08): 201-202.
- [16] 钱俊青, 谢祥茂. 酶法提取植物油的工艺方法及特点[J]. 中国油脂, 2003(04): 14-17.
- [17] 张小东, 高永生, 朱丽云, 等. 杨梅核仁油的成分、抗氧化活性及其降血脂功能分析[J]. 中国南方果树, 2018, 47 (02): 64-68+70.
- [18] 徐敏, 余陈欢, 熊耀康. 杨梅核仁油的 GC-MS 分析[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(04): 800-802.
- [19] Ni L, Shi W-Y. Composition and free radical scavenging activity of kernel oil from *Torreya grandis*, *Carya Cathayensis*, and *Myrica Rubra*[J]. Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR, 2014, 13 (1): 221.
- [20] 史闯, 王斐, 殷钟意, 等. 牡丹籽仁压榨油和浸提油联合生产工艺研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(04): 303-308.
- [21] 周宝兰. 南瓜籽含油量及其脂肪酸组成研究[J]. 粮食与油脂, 1997(01): 43-45.
- [22] 白雨佳, 张丽荣, 黄佳琪, 等. 压榨法制备甜橙油的研究[J]. 食品工业, 2015, 36(07): 87-90.
- [23] 何凤平, 雷朝云, 范建新, 等. 植物精油提取方法、组成成分及功能特性研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(03): 307-312+320.

-
- [24] 张志军, 刘西亮, 李会珍, 等. 植物挥发油提取方法及应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(04): 118-122.
- [25] Jeevan K S P, Rajendra P S, Rintu B, etc. Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds [J]. Chemistry Central journal, 2017, 11 (1): 9.
- [26] Mwaurah P W, Kumar S, Kumar N, etc. Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19 (1): 3-20.
- [27] 陈健初, 徐斐燕, 夏其乐. 杨梅核仁油的理化指标和脂肪酸成分分析[J]. 林产化工通讯, 2005(01): 21-23.
- [28] Zhang Y-L, Li S, Yin C-P, etc. Response surface optimisation of aqueous enzymatic oil extraction from bayberry (*Myrica rubra*) kernels[J]. Food Chemistry, 2012, 135 (1): 304-308.
- [29] Yara-Varón E, Li Y, Balcells M, etc. Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products[J]. Molecules, 2017, 22 (9): 1474-1474.
- [30] 李罗明, 黄亚芳, 李宗军, 等. 响应面法优化杨梅核仁油浸提工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(04): 113-117.
- [31] 苗苗, 石梦, 易翠平. 精炼杨梅核仁油的理化性质及脂肪酸组成[J]. 粮食科技与经济, 2015, 40(02): 64-65+68.
- [32] 赵华, 张金生, 李丽华. 植物精油提取技术的研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006(04): 137-140.
- [33] 何亚芬, 张继红, 余中霞, 等. 响应面优化超声波辅助提取经烘烤预处理奇亚籽油工艺的研究[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(02): 125-130.
- [34] Jiao J, Li Z-G, Gai Q-Y, etc. Microwave-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from pumpkin seeds and evaluation of its

- physicochemical properties, fatty acid compositions and antioxidant activities[J].Food Chemistry,2014, 147: 17-24.
- [35] 成纪予, 叶兴乾, 江萍, 等. 超声波辅助提取杨梅核仁油[J]. 粮油加工, 2008(02): 50-53.
- [36] Yu Z, Zhang B, Yu F, etc.A real explosion: The requirement of steam explosion pretreatment[J].Bioresource Technology,2012, 121: 335-341.
- [37] Zhang Y, Yang R, Zhao W.Improving digestibility of feather meal by steam flash explosion[J].Journal of agricultural and food chemistry,2014, 62 (13): 2745-51.
- [38] Wang C, Lin M, Yang Q, etc.The principle of steam explosion technology and its application in food processing by-products[J]. Foods,2023, 12 (17): 3307.
- [39] Chen G, Chen H.Enhancement of oil extraction from sumac fruit using steam-explosion pretreatment[J].Journal of the American Oil Chemists' Society,2011, 88 (1): 151-156.
- [40] 郭兴凤, 陈定刚, 孙金全, 等. 水酶法提油技术概述[J]. 粮油加工, 2007(05): 70-72.
- [41] 黄亚芳, 李罗明, 李俊杰, 等. 水酶法提取杨梅核仁油的工艺优化[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 65-70.
- [42] 林弈琪, 陆艇, 王超, 等. 水酶法提取杨梅核仁油条件研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(05): 9-12.
- [43] 陈潇逸, 王超, 张帆, 等. 微波预处理水酶法提取杨梅核仁油的研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(11): 37-40+45.
- [44] Gómez A M, López C P, De La Ossa E M.Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction[J].The Chemical Engineering Journal the Biochemical Engineering Journal,1996, 61 (3): 227-231.

-
- [45] 张志伟. 超临界 CO₂ 流体萃取桑椹籽油的研究[D]. 陕西:西北农林科技大学, 2006.
 - [46] 李雪, 谭运寿, 马贵刚, 等. 山茶籽油研究应用进展[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(11): 191-196.
 - [47] 董迪迪, 王鸿飞, 周增群, 等. 响应面法优化超临界 CO₂ 萃取杨梅籽油工艺条件的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(02): 30-35.
 - [48] 夏其乐, 陆胜民, 杨颖, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取杨梅核仁油的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(S1): 168-170.
 - [49] Đurđević S, Milovanović S, Šavikin K, etc.Improvement of supercritical CO₂ and *n*-hexane extraction of wild growing pomegranate seed oil by microwave pretreatment[J].Industrial Crops Products,2017, 104: 21-27.
 - [50] Kaseke T, Opara U L, Fawole O A.Fatty acid composition, bioactive phytochemicals, antioxidant properties and oxidative stability of edible fruit seed oil: Effect of preharvest and processing factors[J].Heliyon,2020, 6 (9): e04962-e04962.
 - [51] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学[M]. 第 3 版 (下). 北京: 高等教育出版社, 2002: 230-256
 - [52] Fahy E, Subramaniam S, Brown H A, etc.A comprehensive classification system for lipids[J].Journal of lipid research,2005, 46 (5): 839-861.
 - [53] Han X, Gross R W.Global analyses of cellular lipidomes directly from crude extracts of biological samples by ESI mass spectrometry: a bridge to lipidomics[J].Journal of lipid research,2003, 44 (6): 1071-1079.
 - [54] 黄亚芳. 杨梅核仁油的提取工艺研究[D]. 湖南:湖南农业大学, 2015.
 - [55] Cheng J, Zhou S, Wu D, etc.Bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) kernel: A new protein source[J].Food chemistry,2009, 112 (2): 469-473.
 - [56] 张雯婧. 湿面筋制备小麦肽及其生物活性和应用研究[D]. 江苏:江南大学, 2022.

- [57] 张树桐. 三种植物来源蛋白酶解多肽的制备及活性筛选[D]. 天津:天津科技大学, 2021.
- [58] 刁小琴, 张有林, 关海宁. 天然活性多肽及其应用前景[J]. 粮食与油脂, 2006(05):43-45.
- [59] 朱俊朋, 陈惠云, 王超, 等. 杨梅核仁抗氧化肽的制备[J]. 食品工业, 2014, 35(08):92-94.
- [60] 张文敏, 王利民, 张淑荣, 等. 杨梅核仁对胃癌细胞的杀伤抑制作用的初步研究[J]. 中医药学报, 1993(03):38.
- [61] 刘川, 李伟. 杨梅核仁提取液对胃癌(803, 823)细胞的杀伤抑制作用初步研究[J]. 中医药信息, 1998(01):56.
- [62] Huang Y-S, Wu J-S, Wang Y, etc. Cytotoxic, Antioxidant and Antifatigue Activities of 8 Cultivated Varieties myricarubra Kernel and Residue Extracts[J]. Journal of Food Nutrition Research, 2014, 2 (12): 931-937.
- [63] Shahidi F, Wanasundara U, Amarowicz R. Isolation and partial characterization of oilseed phenolics and evaluation of their antioxidant activity[J]. Developments in Food Science, 1995, 37: 1087-1099.
- [64] He X-Y, Wu L-J, Wang W-X, etc. Amygdalin-A pharmacological and toxicological review[J]. Journal of ethnopharmacology, 2020, 254: 112717.
- [65] 夏其乐, 王涛, 陆胜民, 等. 苦杏仁苷的分析、提取纯化及药理作用研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(21):403-407.
- [66] 夏其乐, 陆胜民, 王涛, 等. 杨梅疏果核仁苦杏仁苷提取物的生物活性研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17(12):58-64.
- [67] 王涛, 夏其乐, 陆胜民. 超声波提取杨梅疏果核仁中苦杏仁苷工艺研究[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(03):779-785.
- [68] 王涛. 杨梅疏果核仁中苦杏仁苷的提取纯化及其功能活性评价[D]. 浙江:浙江师范大学, 2014.

- [69] Gasparetto H, De Castilhos F, Salau N P G.Recent advances in green soybean oil extraction: A review[J].Journal of Molecular Liquids,2022, 361: 119684.
- [70] Zhang S, Yu Z, Sun L, etc.An overview of the nutritional value, health properties, and future challenges of Chinese bayberry[J].PeerJ,2022, 10: e13070.
- [71] Pawar K R, Nema P K.Apricot kernel characterization, oil extraction, and its utilization: a review[J].Food Science Biotechnology,2023, 32 (3): 249-263.
- [72] Yang C, Shang K, Lin C, etc.Processing technologies, phytochemical constituents, and biological activities of grape seed oil (GSO): A review[J].Trends in Food Science Technology,2021, 116: 1074-1083.
- [73] Li K, Huang Y-F, Ma J-K, etc.Extraction and characterization of oil from Mudong bayberry (*Myrica rubra*) kernels[J].Emirates Journal of Food Agriculture,2016, 28 (10): 1.
- [74] Duba K S, Fiori L.Supercritical CO₂ extraction of grape seed oil: Effect of process parameters on the extraction kinetics[J].The Journal of Supercritical Fluids,2015, 98: 33-43.
- [75] Gao Y, Ding Z, Liu Y, etc.Aqueous enzymatic extraction: A green, environmentally friendly and sustainable oil extraction technology[J].Trends in Food Science Technology,2024, 144: 104315.
- [76] Ma X, Huang C, Zheng C, etc.Effect of oil extraction methods on walnut oil quality characteristics and the functional properties of walnut protein isolate[J].Food Chemistry,2024, 438: 138052.
- [77] Hao S, Wei Y, Li L, etc.The effects of different extraction methods on composition and storage stability of sturgeon oil[J].Food Chemistry,2015, 173: 274-282.

-
- [78] Zellner B D A, Dugo P, Dugo G, etc. Gas chromatography–olfactometry in food flavour analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186 (1-2): 123-143.
 - [79] Cheng H, Chen J, Chen S, etc. Characterization of aroma-active volatiles in three Chinese bayberry (*Myrica rubra*) cultivars using GC–MS–olfactometry and an electronic nose combined with principal component analysis[J]. *Food Research International*, 2015, 72: 8-15.
 - [80] Cheng H, Chen J, Li X, etc. Differentiation of the volatile profiles of Chinese bayberry cultivars during storage by HS-SPME–GC/MS combined with principal component analysis[J]. *Postharvest Biology Technology*, 2015, 100: 59-72.
 - [81] Farias J P, Okeke B C, De Ávila F D, etc. Biotechnology process for microbial lipid synthesis from enzymatic hydrolysate of pre-treated sugarcane bagasse for potential bio-oil production[J]. *Renewable Energy*, 2023, 205: 174-184.
 - [82] 姜慧仙. 水酶法提取油茶籽油的工艺及品质研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
 - [83] Yin F-W, Liu X-Y, Fan X-R, etc. Extrusion of Antarctic krill (*Euphausia superba*) meal and its effect on oil extraction[J]. *International Journal of Food Science Technology*, 2015, 50 (3): 633-639.
 - [84] 毛家辉. 品种、产地和制油工艺对榧籽油成分的影响[D]. 江苏: 江南大学, 2017.
 - [85] Plozza T, Trenerry V C, Caridi D. The simultaneous determination of vitamins A, E and β -carotene in bovine milk by high performance liquid chromatography–ion trap mass spectrometry (HPLC–MSn)[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134 (1): 559-563.
 - [86] 刘慧敏. 不同植物油微量成分与抗氧化能力的相关性研究[D]. 江苏: 江南大学, 2015.

- [87] Szydłowska-Czerniak A, Karlovits G, Dianoczki C, etc. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85: 141-149.
- [88] Espin J C, Soler-Rivas C, Wichers H. Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical[J]. *Journal of Agricultural Food chemistry*, 2000, 48 (3): 648-656.
- [89] 龚文静, 王磊, 邱玥, 等. 甜橙油抗氧化活性研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(35): 21783-21784+22131.
- [90] Zheng L, Wang S, Yang Y, etc. Volatile aroma compounds of passion fruit seed Oils: HS-GC-IMS analysis and interpretation[J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 21: 101212.
- [91] Gao K, Rao J, Chen B. Unraveling the mechanism by which high intensity ultrasound improves the solubility of commercial pea protein isolates[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107823.
- [92] Zhang S, Zheng L, Zheng X, etc. Effect of steam explosion treatments on the functional properties and structure of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seed cake protein[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 189-197.
- [93] Cheng M-H, Rosentrater K A, Sekhon J, etc. Economic feasibility of soybean oil production by enzyme-assisted aqueous extraction processing[J]. *Food Bioprocess Technology*, 2019, 12: 539-550.
- [94] Yusoff M M. Aqueous enzymatic oil extraction as a green processing method[J]. *International News on Fats, Oils and Related Materials: INFORM*, 2016, 27 (5): 14-16.
- [95] 李梦杰, 徐宝成, 赵东坤, 等. 水酶法提油关键技术研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(19): 381-387.

-
- [96] Gravé G, Mouloungui Z, Cerny M, etc.Oil content, fatty acid and phytosterol compositions of chia seeds cultivated under organic conditions in France[J].OCL,2022, 29: 32.
 - [97] Mašán V, Burg P, Rutkowski K, etc.Seed oil content and selected qualitative parameters of oils from grape seeds[J].Potravinarstvo,2017, 11 (1): 629-633..
 - [98] Balvardi M, Rezaei K, Mendiola J A, etc.Optimization of the aqueous enzymatic extraction of oil from Iranian wild almond[J].Journal of the American Oil Chemists' Society,2015, 92 (7): 985-992.
 - [99] Yang H, Lin Y, Zhu X, etc.Comprehensive comparison of a new technology with traditional methods for extracting Ougan (*Citrus reticulata* cv. *Suavissima*) seed oils: Physicochemical properties, fatty acids, functional components, and antioxidant activities[J].LWT,2024, 197: 115857.
 - [100] Afzal M F, Khalid W, Armghan Khalid M, etc.Recent industrials extraction of plants seeds oil used in the development of functional food products: A Review[J].International Journal of Food Properties,2022, 25 (1): 2530-2550.
 - [101] Gunstone F. Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses[M]. John Wiley & Sons,2011.
 - [102] Li T, Yang C, Liu K, etc.Demulsification of Emulsion Using Heptanoic Acid during Aqueous Enzymatic Extraction and the Characterization of Peanut Oil and Proteins Extracted[J].Foods,2023, 12 (19): 3523.
 - [103] Zhang Q-A, Zhang Z-Q, Yue X-F, etc.Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder[J].Food Chemistry,2009, 116 (2): 513-518.
 - [104] Lužaić T, Kravić S, Stojanović Z, etc.Investigation of oxidative characteristics, fatty acid composition and bioactive compounds content

- in cold pressed oils of sunflower grown in Serbia and Argentina[J].Heliyon,2023, 9 (7): e18201-e18201.
- [105] Zhang S, Zheng L, Zheng X, etc.Effect of steam explosion treatments on the functional properties and structure of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seed cake protein[J].Food Hydrocolloids,2019, 93: 189-197.
- [106] Wang S, Ye K, Shu T, etc.Enhancement of Galloylation efficacy of Stigmasterol and β -Sitosterol followed by evaluation of cholesterol-reducing activity[J].Journal of Agricultural Food Chemistry,2019, 67 (11): 3179-3187.
- [107] 任建敏. 食物中植物甾醇生理活性及药理作用研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(22): 389-393+399.
- [108] Xie L, Zhang T, Zheng L, etc.Chemical compositions and oxidative stabilities of Ginkgo biloba kernel oils from four cultivated regions in China[J].ournal of the American Oil Chemists' Society,2021, 98 (5): 541-550.
- [109] 谢亮亮. 米糠油 4,4-二甲基甾醇的制取、改性 with 糖代谢调控机制研究[D]. 江苏:江南大学, 2022.
- [110] Sultana A, Zinnah M A, Shozib H B, etc.Functional profiling and future research direction of rice bran oil in Bangladesh[J].Journal of Oleo Science,2021, 70 (11): 1551-1563.
- [111] Zhang L, Wang S, Yang R, etc.Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound-assisted saponification, LLE and LC-MS/MS[J].Food Chemistry,2019, 289: 313-319.
- [112] Ćurko N, Lukić K, Tušek A J, etc.Effect of cold pressing and supercritical CO₂ extraction assisted with pulsed electric fields pretreatment on grape seed oil yield, composition and antioxidant characteristics[J].LWT,2023, 184: 114974.

- [113] Kitts D D, Singh A, Fathordoobady F, etc.Plant extracts inhibit the formation of hydroperoxides and help maintain vitamin E levels and omega-3 fatty acids during high temperature processing and storage of hempseed and soybean oils[J].Journal of Food Science,2019, 84 (11): 3147-3155.
- [114] Fereidoon S. 贝雷油脂化学与工艺学[M]:第 6 版. 王兴国, 金青哲. 北京:中国轻工业出版社. 2016. 9-200.
- [115] 王兴国, 金青哲. 食用油精准适度加工理论与实践[M]. 中国轻工业出版社, 2016. 69-72.
- [116] Szydłowska-Czerniak A, Momot M, Stawicka B, etc.Effects of the chemical composition on the antioxidant and sensory characteristics and oxidative stability of cold-pressed black cumin oils[J].Antioxidants,2022, 11 (8): 1556.
- [117] Shi L-K, Zheng L, Mao J-H, etc.Effects of the variety and oil extraction method on the quality, fatty acid composition and antioxidant capacity of *Torreya grandis* kernel oils[J].LWT,2018, 91: 398-405.
- [118] Elouafy Y, El Idrissi Z L, El Yadini A, etc.Variations in antioxidant capacity, oxidative stability, and physicochemical quality parameters of walnut (*Juglans regia*) oil with roasting and accelerated storage conditions[J].Molecules,2022, 27 (22): 7693.
- [119] Apablaza E, Sáenz C, Prat L, etc.Comprehensive characterization and volatile profile of cactus pear fruits from six different species and cultivars[J].ACS Food Science Technology,2021, 1 (5): 928-936.
- [120] Lu H, Min C, Yiting L, etc.Discrimination of different oil types and adulterated safflower seed oil based on electronic nose combined with gas chromatography-ion mobility spectrometry[J].Journal of Food Composition and Analysis,2022, 114: 104804.

-
- [121] Zhang Y, Li X, Lu X, etc.Effect of oilseed roasting on the quality, flavor and safety of oil: A comprehensive review[J].Food Research International,2021, 150 (PA): 110791-110791.
- [122] Xu Y, Bi S, Niu X, etc.Comparison of aroma active compounds in cold- and hot-pressed walnut oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography-olfactory-mass spectrometry and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J].Food Research International,2023, 163: 112208.
- [123] Xu L, Wang S, Tian A, etc.Characteristic volatile compounds, fatty acids and minor bioactive components in oils from green plum seed by HS-GC-IMS, GC-MS and HPLC[J].Food Chemistry: X,2023, 17: 100530-100530.
- [124] Chang C, Wu G, Zhang H, etc.Deep-fried flavor: characteristics, formation mechanisms, and influencing factors[J].Critical reviews in food science and nutrition,2020, 60 (9): 1496-1514.
- [125] Xu L, Mei X, Wu G, etc.Inhibitory effect of antioxidants on key off-odors in French fries and oils and prolong the optimum frying stage[J].LWT,2022, 162: 113417.
- [126] Li Z, Zhou X, Li H, etc.Evaluation of Different Processes Impact on Flavor of Camellia Seed Oil Using HS-SPME-GC/MS[J].Molecules (Basel, Switzerland),2023, 28 (10): 3979.
- [127] Zhang L, Chen J, Zhao X, etc.Key volatile compound formation of rapeseed oil induced via the Maillard reaction during seed roasting[J].Food Chemistry,2022, 388: 132992-132992.
- [128] Zhang L, Chen J, Zhang J, etc.Lipid oxidation in fragrant rapeseed oil: Impact of seed roasting on the generation of key volatile compounds[J].Food chemistry: X,2022, 16: 100491-100491.

- [129] Yang L, Liu L, Ji L, etc. Analysis of differences in aroma and sensory characteristics of the mainstream smoke of six cigars[J]. *Heliyon*, 2024, 10 (4): e26630.
- [130] Zeng W, Liu X, Chao Y, etc. The effect of extraction methods on the components and quality of *Camellia oleifera* oil: Focusing on the flavor and lipidomics[J]. *Food chemistry*, 2024, 447: 139046-139046.
- [131] Wang F, Gao Y, Wang H, etc. Analysis of volatile compounds and flavor fingerprint in Jingyuan lamb of different ages using gas chromatography–ion mobility spectrometry (GC–IMS)[J]. *Meat Science*, 2021, 175: 108449-108449.
- [132] Pham H T, Julian R R. Radical delivery and fragmentation for structural analysis of glycerophospholipids[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 370: 58-65.
- [133] Lee W J, Zhang Z, Lai O M, etc. Diacylglycerol in food industry: Synthesis methods, functionalities, health benefits, potential risks and drawbacks[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 114-125.
- [134] Li L, Zhou Y, Huang C, etc. Insight into the influence of plant oils on the composition of diacylglycerol fabricated by glycerolysis and esterification[J]. *Industrial Crops & Products*, 2023, 204: 117324.
- [135] Griffin J L, Liggi S, Hall Z. Multivariate Statistics in Lipidomics[M]. 2020.
- [136] Nemeth M A. Multi-and megavariable data analysis[J]. *Taylor & Francis*, 2003: 0040-1706.
- [137] Castro B M, Prieto M, Silva L C. Ceramide: A simple sphingolipid with unique biophysical properties[J]. *Progress in Lipid Research*, 2014, 54: 53-67.
- [138] Zhang L, Akhmetkan S, Chen J, etc. Convenient method for the simultaneous production of high-quality fragrant rapeseed oil and

- recovery of phospholipids via electrolyte degumming[J].LWT,2022, 155: 112947.
- [139] Mao Y, Zheng D, He L, etc.The Lipid-Metabolism-Associated Anti-Obesity Properties of Rapeseed Diacylglycerol Oil[J].Nutrients,2024, 16 (13): 2003-2003.
- [140] Hou Y, Jiang J-G.Origin and concept of medicine food homology and its application in modern functional foods[J].Food & Function,2013, 4 (12): 1727-1741.
- [141] Mirzaei H, Rezaei K.Amygdalin contents of oil and meal from wild almond: effect of different heat pretreatment and extraction methods[J].Journal of the American Oil Chemists' Society,2019, 96 (10): 1163-1171.
- [142] Hosseinzadeh M, Moayedi A, Chudar Moghaddas H, etc.Nutritional, anti-nutritional, and antioxidant properties of several wild almond species from Iran[J].Journal of Agricultural Science Technology,2019, 21 (2): 369-380.
- [143] 刘策, 曹清明, 屠焰, 等. 杏仁皮的苦杏仁苷含量测定及脱毒工艺探究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(03): 59-63.
- [144] 张喆文, 梁苑锬, 敬思群, 等. 提油方法对巴旦木粕成分及品质的影响[J]. 中国食物与营养, 2023, 29(01): 36-41.
- [145] 肖香, 周玉蓉, 杨华平, 等. 挤压膨化对大麦全粉理化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 41-45.
- [146] Huang Y, Liu C, Ge Z, etc.Influence of different thermal treatment methods on the processing qualities of sesame seeds and cold-pressed oil[J].Food chemistry,2022, 404: 134683-134683.
- [147] 裴慧, 彭钰琪, 陆雪, 等. 芝麻粕美拉德反应产物对全麦面包的风味增强作用及工艺研究[J]. 中国调味品, 2024, 49(05): 16-23.

- [148] 苗榕芯, 孙莹, 石长波, 等. 顶空固相微萃取气质联用技术在谷物食品中的应用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(04):219-224.
- [149] Bolarinwa I F, Orfila C, Morgan M R A. Amygdalin content of seeds, kernels and food products commercially-available in the UK[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 133-139.
- [150] Lee S-H. Amygdalin Contents in Peaches at Different Fruit Development Stages[J]. Preventive Nutrition and Food Science, 2017, 22 (3): 237-240.
- [151] Hassan B, Thamer A, S. A M, etc. Amygdalin: A Review on Its Characteristics, Antioxidant Potential, Gastrointestinal Microbiota Intervention, Anticancer Therapeutic and Mechanisms, Toxicity, and Encapsulation[J]. Biomolecules, 2022, 12 (10): 1514.
- [152] 苗兴军. 山杏苦杏仁苷含量差异及苦杏仁油安全性评价[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2014.
- [153] Awuchi C-G, Igwe V S, Echeta C K. The functional properties of foods and flours[J]. International Journal of Advanced Academic Research, 2019, 5 (11): 139-160.
- [154] M.O. I, U. O, A.N. A. Proximate, functional and pasting properties of FARO 44 rice, African yam bean and brown cowpea seeds composite flour[J]. Cogent Food & Agriculture, 2016, 2 (1): 1142409.
- [155] 李超颖, 敬思群. 油莎豆油不同提取方法的比较[J]. 中国酿造, 2014, 33(04):61-64.
- [156] 敬思群, 艾百拉·热合曼, 张艳宜. 水酶法-冻融耦合技术提取油莎豆油工艺优化[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(10):182-188.
- [157] 常杰, 牛化欣, 董志航. 香鱼肌肉和鱼籽挥发性风味物质研究[J]. 渔业现代化, 2015, 42(05):44-47.

- [158] Siek T, Albin I, Sather L, etc. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohols, and ketones[J]. *Journal of Dairy Science*, 1971, 54 (1): 1-4.
- [159] 曹衡. 牡丹籽粕酶解及其美拉德反应产物风味和安全性研究[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2020.
- [160] Liu J, Liu M, He C, etc. Effect of thermal treatment on the flavor generation from Maillard reaction of xylose and chicken peptide[J]. *LWT-Food Science Technology*, 2015, 64 (1): 316-325.
- [161] 胡龙腾. 芝麻籽粕酶解美拉德反应制备风味物及其在低钠调味盐中的应用[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2022.
- [162] Yang A, Zhang Z, Jiang K, etc. Study on ultrasound-assisted extraction of cold brew coffee using physicochemical, flavor, and sensory evaluation[J]. *Food Bioscience*, 2024: 104455.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] Effects of different extraction methods on the chemical composition, antioxidant activity and flavor of bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) kernel oil[J]. Journal of Food Science, 2025, 90(2):e70041. (第一作者)
- [2] 杨梅核仁油的提取、营养价值及其加工副产物利用进展[J].中国油脂,2025,50(02):29-33.DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230446.(第一作者)
- [3] Factors influencing the oxidative stability of Antarctic krill oil and improvement measures: A review with current knowledge[J]. Food and Bioprocess Technology, 2024: 1-20. (共同第一作者)
- [4] 南极磷虾油不同极性脂质的提取工艺优化[J].中国油脂,1-18[2025-02-19].DOI:10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240090. (第二作者)
- [5] Effects of different processing methods on the lipid composition of bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) kernel oil: A lipidomics analysis. (在投)

致谢

三载悠悠，研途漫漫，始于桑落，别于荷月。感谢 25 岁的自己。

感谢父母给予我支持和爱，惟愿家人日日安康，满心欢喜度时光。

感谢我的导师谢丹副教授，得遇良师，人生至幸，惟愿健康与才华，伴您年年岁岁如今。

感谢师姐师弟师妹们：罗静茹、王太伟、章宇等，惟愿你们顺遂无虞，皆得所愿。

感谢我的室友们：董雨露、王真真、祝琼，惟愿你们爱你所爱，奔赴山海。

感谢在我学习旅程中留下足迹的人，惟愿大家浅予深深，长乐未央。

道阻且长，行则将至，我们来日方长。