

基于 UPLC-Q-Exactive MS 技术 3 种核桃类种仁中甘油酯组成比较

谭文玥^{1,2}, 许梦洋², 柳成航², 王紫嫣^{1,2}, 郭忠仁^{2,3,4,①}, 贾晓东^{1,2,①}

[1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210023;

2. 江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园) 江苏省植物资源研究与利用重点实验室, 江苏 南京 210014;

3. 中国科学院新疆生态与地理研究所 荒漠与绿洲生态国家重点实验室 干旱区生态安全与可持续发展重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830011;

4. 中国科学院新疆生态与地理研究所 伊犁植物园, 新疆 伊犁 835800]

摘要: 基于超高效液相色谱-四级杆-轨道阱高分辨质谱联用(UPLC-Q-Exactive MS)技术比较分析了山核桃(*Carya cathayensis* Sarg.)、胡桃(*Juglans regia* Linn.)和薄壳山核桃[*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch]3种木本油料作物种仁中甘油酯的组成及差异,结合 LipidSearch 软件和混合脂质内标对脂质分子进行定性及定量分析。结果显示:3种核桃类种仁中均鉴定到 298 个甘油酯,包括 245 个甘油三酯、38 个甘油二酯、1 个单半乳糖甘油二酯、9 个双半乳糖甘油二酯和 5 个硫代异鼠李糖甘油二酯。偏最小二乘法判别分析得到 104 个变量投影重要度(VIP)大于 1 的脂质分子。山核桃和薄壳山核桃种仁中甘油三酯的主要脂肪酸为油酸,胡桃种仁中甘油三酯的主要脂肪酸为亚油酸。3种核桃类种仁中甘油二酯的主要脂肪酸均为亚油酸,其次为油酸。山核桃和薄壳山核桃种仁的甘油酯组成更为相近。UPLC-Q-Exactive MS 可作为鉴别这 3 种木本油料作物种仁中甘油酯组成的有效方式。

关键词: 山核桃; 胡桃; 薄壳山核桃; 甘油酯; 脂肪酸; UPLC-Q-Exactive MS

中图分类号: S664.1; TQ646 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7895(2024)01-0087-11

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2024.01.09

Comparison on glycerolipid composition in three kinds of walnut kernels based on UPLC-Q-Exactive MS technology TAN Wenyue^{1,2}, XU Mengyang², LIU Chenghang², WANG Ziyang^{1,2}, GUO Zhongren^{2,3,4,①}, JIA Xiaodong^{1,2,①} [1. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences (Nanjing Botanical Garden Mem. Sun Yat-Sen), Nanjing 210014, China; 3. State Key Laboratory of Desert and Oasis Ecology, Key Laboratory of Ecological Safety and Sustainable Development in Arid Lands, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 4. Yili Botanical Garden, Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Yili 835800, China], *J. Plant Resour. & Environ.*, 2024, 33(1): 87-97

Abstract: The composition and differences of glycerolipids in kernels of three woody oil crops, namely *Carya cathayensis* Sarg., *Juglans regia* Linn., and *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch were compared and analyzed based on ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Exactive MS) technology, and qualitative and quantitative analyses were conducted for lipid molecules in combination with LipidSearch software and mixed lipid internal standard. The results show that a total of 298 glycerolipids are identified in three kinds of walnut

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 江苏省林业科技创新与推广项目(LYKJ-句容[2020]01); 江苏省科学技术厅重点研发计划项目(BE2021349)

作者简介: 谭文玥(1998—),女,山东东营人,硕士研究生,主要从事采后生物学与功能成分方面的研究。

①通信作者 E-mail: 694361098@qq.com; 32704955@qq.com

引用格式: 谭文玥, 许梦洋, 柳成航, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive MS 技术 3 种核桃类种仁中甘油酯组成比较[J]. 植物资源与环境学报, 2024, 33(1): 87-97.

kernels, containing 245 triacylglycerols, 38 diacylglycerols, 1 monogalactosyl diacylglycerol, 9 digalactosyl diacylglycerols, and 5 sulfoquinovosyl diacylglycerols. One hundred and four lipid molecules with variable important in projection (VIP) greater than 1 are obtained via partial least squares-discriminant analysis. The main fatty acid of triacylglycerols in kernels of *C. cathayensis* and *C. illinoensis* is oleic acid, while that in kernels of *J. regia* is linoleic acid. The main fatty acid of diacylglycerols in three kinds of walnut kernels are all linoleic acid, followed by oleic acid. The composition of glycerolipids in kernels of *C. cathayensis* and *C. illinoensis* are closer. UPLC-Q-Exactive MS can be used as an effective method to identify the glycerolipid composition in the kernels of these three woody oil crops.

Key words: *Carya cathayensis* Sarg.; *Juglans regia* Linn.; *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch; glycerolipid; fatty acid; UPLC-Q-Exactive MS

胡桃 (*Juglans regia* Linn.) 隶属于胡桃科 (Juglandaceae) 胡桃属 (*Juglans* Linn.), 又称核桃, 是四大坚果 (杏仁、核桃、板栗和腰果) 之一^[1]。作为胡桃的主要发源地之一, 中国具有悠久的栽培历史和丰富的种质资源, 并形成了西南、西北和东部 3 大主要产区^[2]。薄壳山核桃 [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] 隶属于胡桃科山核桃属 (*Carya* Nutt.), 又称长山核桃、碧根果, 原产于美国和墨西哥, 100 多年前引入中国, 目前在安徽、江苏和云南等地得到大面积栽培^[3-4]。山核桃 (*Carya cathayensis* Sarg.) 也隶属于胡桃科山核桃属, 又称浙江山核桃、小核桃, 在中国主要分布于浙江和安徽, 其中以浙江临安居多^[5]。上述 3 种核桃类植物均为重要的木本油料作物, 种仁可鲜食及加工食用, 也可榨油。与草本油料相比, 木本油料具有天然的营养优势, 3 种核桃类种仁中均富含油脂、可溶性糖、蛋白质^[6]、酚类^[7-8] 和维生素 E^[9] 等营养物质, 其中胡桃种仁含油量在 52% ~ 70% 之间^[10], 山核桃种仁含油量高于 65%^[11], 薄壳山核桃种仁含油量在 70% 左右^[12]。已有研究表明: 核桃类种仁含有丰富的油酸、亚油酸和亚麻酸等健康脂肪酸^[13], 具有提高记忆力和抗氧化作用^[14-15], 并对冠心病、高血脂和糖尿病等疾病具有一定改善作用^[16-17]。中国居民食用油中木本油料占比远低于发达国家, 提高木本油料消费占比、“向森林要粮食”是中国下一步调整油料产业结构和保障粮油安全工作的重点。

甘油酯 (glycerolipid, GL) 是核桃类种仁中油脂的主要组成部分, 占总油脂的 95% 以上^[18], 明确甘油酯的组成对于胡桃属和山核桃属植物的育种和栽培及其种仁的营养评价和加工利用等研究都具有重要意义。甘油酯主要包括甘油三酯 (triacylglycerol, TAG)

和甘油二酯 (diacylglycerol, DAG) 等。TAG 由 1 分子甘油和 3 分子脂肪酸结合而成, 可为人体储存能量并提供必需脂肪酸。DAG 由 1 分子甘油和 2 分子脂肪酸结合而成, 天然油脂中 1,3-DAG 及 1,2-DAG 2 种异构体物质的量比约为 7 : 3, 摄入 DAG 可改变体内脂质的代谢途径, 降低心血管疾病发生风险^[19]。由于与甘油结合的脂肪酸种类和位置不同, 甘油酯的营养价值存在差异, 甘油酯在不同食用油中的组成也存在差异^[20]。赵新楠等^[21]对植物油中 TAG 准确定量, 得到菜籽油和花生油中主要 TAG 均为油酸二亚油酸甘油酯, 玉米油中主要 TAG 为二油酸棕榈酸甘油酯。胡谦等^[20]比较了油茶籽油和橄榄油的甘油酯组成差异, 结果显示油茶籽油和橄榄油中主要 TAG 均为三油酸甘油酯^[20]。

近年来, 液质联用技术的飞速发展将代谢物研究带入了组学时代。超高效液相色谱-四级杆-轨道阱高分辨质谱联用 (UPLC-Q-Exactive MS) 技术结合了超高效液相色谱和高分辨质谱分辨率高、灵敏度强、准确度高等特点, 具有很强的碎片离子扫描能力, 可快速、准确获得大量代谢物信息, 为各种复杂代谢物的分离鉴定提供了有力的技术支持, 在医学、农林科学和药学等领域有强大的应用潜力^[22]。如毕玥琳等^[23]基于该技术鉴定比较了 3 种蒿属 (*Artemisia* Linn.) 植物中化学成分的差异, 金重先等^[24]应用该技术在芍药 (*Paeonia lactiflora* Pall.) 中鉴定到 61 个化合物。该技术也被应用于脂质组学的分析, 如 Li 等^[25]利用该技术测定并比较了牛奶、豆奶和山羊奶的脂质类型和含量。目前, 对核桃类种仁油脂的研究多集中于脂质^[26]和脂肪酸^[5,27-28]组成的整体分析, 对脂质种类的详细分析较少, 缺乏对甘油酯的集中比较分析。胡桃属和山核桃属植物的育种方式不断优

化,中国的胡桃和山核桃产地面积及产量逐渐增加,且随着中国经济水平上升,人均消费水平及营养意识提高,对优质坚果的需求量扩大,核桃类坚果成为主要消费的本国坚果。引进的薄壳山核桃由于种仁富含油脂、营养价值高,也逐渐进入中国消费者视野,深受市场欢迎。将核桃类种仁添加在混合坚果型休闲食品中,或者单独包装出售成为食品市场的主流,对山核桃、胡桃和薄壳山核桃 3 种木本油料作物种仁的营养成分进行研究对于其产品深加工及利用具有重要意义。

鉴于此,本研究利用 UPLC-Q-Exactive MS 技术对山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁中甘油酯的组成成分进行高通量分析,同时对甘油酯组成进行比较,以期核桃类种仁的采后保鲜及加工技术研究提供科学依据,并为该类坚果油的商品化及推广提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 材料、仪器和试剂

1.1.1 材料 于 2021 年秋季采集种植于江苏省中国科学院植物研究所实验基地的薄壳山核桃品种‘波尼’(‘Pawnee’)果实,采收后放入冰盒并迅速带回实验室,带回实验室后去除青皮,于 35 °C 烘箱中烘至种仁水分含量低于 4%。于 2021 年秋季购买当年新采摘并经过商品化处理的采自新疆的胡桃品种‘纸皮’(‘Zhipi’)和采自浙江的野生山核桃果实,种仁水分含量均低于 4%。

1.1.2 仪器 Q-Exactive Plus 质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Nexera LC-30A 超高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);5430R 低温高速离心机(美国 Eppendorf 公司);Acquity UPLC CSH C₁₈ 色谱柱(1.7 μm, 2.1 mm×100 mm, 美国 Waters 公司)。

1.1.3 试剂 乙腈、甲基叔丁基醚(methyltert-butylether, MTBE)、异丙醇和甲醇(分析纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);同位素内标单甘油酯(C18:1)、甘油二酯(C15:0/C18:1)和甘油三酯(C15:0/C18:1/C15:0)(美国 Avanti 公司),混合后溶于甲醇,工作浓度分别为 2、10 和 55 μg·mL⁻¹。

1.2 方法

1.2.1 质控(quality control, QC) 样本制备 取相同质量的山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁样本,分别于

研钵中粉碎后混合为 QC 样本,共 4 个重复,于进样前测试仪器状态及平衡 UPLC-Q-Exactive MS 系统,并穿插在待测样本检测过程中,对系统稳定性、实验重复性和数据质量可靠性进行全面评价。

1.2.2 样本预处理 3 种核桃类种仁分别称取 100 g,于研钵中粉碎。每种核桃类种仁 7 个生物学重复。每个样本取 80 mg,加入 800 μL MTBE、240 μL 预冷(4 °C)甲醇和 200 μL 蒸馏水,20 μL 混合脂质内标,涡旋混合均匀,置于 4 °C 水浴中超声(功率 100 W) 20 min,室温放置 30 min 后,于 14 000 g、10 °C 离心 15 min,吸取上层有机相,氮气吹干;在质谱分析前加入 200 μL 异丙醇-乙腈(体积比 9:1)混合溶液复溶,涡旋混合,取 90 μL 复溶液,于 14 000 g、10 °C 离心 15 min,取上清液上机分析。

1.2.3 色谱条件 柱温 45 °C,流速 300 μL·min⁻¹,流动相 A 为乙腈-水(体积比 6:4)混合溶液,流动相 B 为异丙醇-乙腈(体积比 9:1)混合溶液。梯度洗脱:0~2 min,流动相 B 30%;2~25 min,流动相 B 30%~100%;25~35 min,流动相 B 30%。

1.2.4 质谱条件 采用电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)正离子和负离子模式检测,检测条件:蒸发器温度 300 °C,鞘气流量 13.5 L·min⁻¹,辅助气流量 4.5 L·min⁻¹,扫气流量 0.3 L·min⁻¹,喷雾电压 3 000 V,离子转移管温度 350 °C,射频透镜 50%,MS¹扫描范围 m/z 200~1 800。脂质分子和脂质分子碎片的质荷比采集方法:每次全扫描(full scan)后采集 10 个碎片图谱(MS² scan, HCD)。MS¹在 m/z 200 时分辨率为 70 000,MS²在 m/z 200 时分辨率为 17 500。

1.3 数据统计与分析

利用 LipidSearch 软件对脂质分子和混合脂质内标进行峰识别、峰提取和脂质分子鉴定(二级鉴定)等处理。主要参数:前体离子和产物离子的公差为 5×10^{-6} ,产物离子阈值 5%。利用待测物与脂质内标的响应丰度比值(峰面积比)以及脂质内标浓度计算待测物含量。

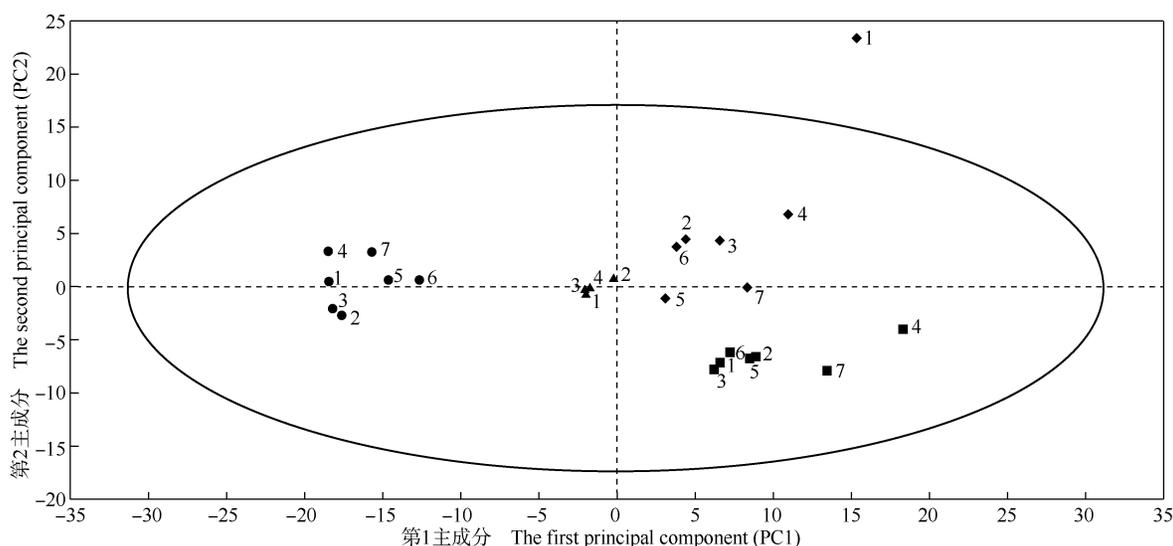
利用 EXCEL 2016 和 SPSS 26.0 软件进行数据处理和多重比较(LSD 法, $p < 0.05$),利用 SIMCA-P+12.0 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘法判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)并计算变量投影重要度(variable important in projection, VIP),利用 GraphPad Prism 9 软件绘图。

2 结果和分析

2.1 主成分分析

基于甘油酯含量对3种核桃类种仁样品进行主成分分析(PCA),结果(图1)显示:3种核桃类植物21个种仁样本中,20个种仁样本处于95%置信区间内,质控(QC)样本点在PCA图中的分布高度重合,

说明实验过程中系统稳定性和数据重复性较好。3种核桃类种仁样本间完全分离,薄壳山核桃和山核桃与胡桃在第1主成分(PC1)上分离,薄壳山核桃与山核桃在第2主成分(PC2)上总体分离,且同种植物的种仁样本聚集在一起。PC1和PC2的贡献率分别占45.88%和13.85%,对于样本分离具有较高的贡献率。薄壳山核桃中有1组数据偏离,故在后续数据分析中剔除。



■: 山核桃 *Carya cathayensis* Sarg.; ●: 胡桃 *Juglans regia* Linn.; ◆: 薄壳山核桃 *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch; ▲: 质控 Quality control. 1-7: 各核桃类种仁及质控的重复样本 Repeated samples of each kind of walnut kernels and quality control. 椭圆形示 95% 置信区间 The ellipse shows the 95% confidence interval.

图1 基于甘油酯含量3种核桃类种仁样本的主成分分析(PCA)图

Fig. 1 Principal component analysis (PCA) map of three kinds of walnut kernel samples based on glycerolipid content

2.2 甘油酯组成分析

从3种核桃类种仁中共鉴定出298个甘油酯,分为5个亚类,其中,正离子模式下鉴定到245个甘油三酯(TAG)和38个甘油二酯(DAG),负离子模式下鉴定到1个单半乳糖甘油二酯(MGDG)、9个双半乳糖甘油二酯(DGDG)和5个硫代异鼠李糖甘油二酯(SQDG)。

3种核桃类种仁中甘油酯5个亚类含量及总含量见表1。结果显示:3种核桃类种仁的甘油酯总含量以及TAG、MGDG和SQDG含量无显著差异,胡桃和薄壳山核桃种仁的DAG含量显著($p < 0.05$)高于山核桃,而前二者的DGDG含量显著低于山核桃。

由表1还可见:3种核桃类种仁中TAG均为最主要的甘油酯亚类,在山核桃种仁中的占比最高,占其甘油酯总含量的74.58%;在胡桃和薄壳山核桃种仁

甘油酯总含量中的占比分别为58.51%和66.94%。DAG在山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁甘油酯总含量中的占比也较高,分别为25.22%、41.46%和32.98%。MGDG、DGDG和SQDG在3种核桃类种仁甘油酯总含量中的占比均较低。因此,后续分析主要比较TAG和DAG在3种核桃类种仁中的差异。

3种核桃类种仁TAG和DAG亚类中含量排名前10的脂质分子见表2。结果显示:TAG亚类中,TAG(C18:2/C18:2/C18:2)、TAG(C18:1/C18:1/C18:2)(保留时间20.58 min)、TAG(C18:1/C18:1/C18:1)、TAG(C18:0/C18:1/C18:1)、TAG(C18:3/C18:2/C18:2)(保留时间17.45 min)和TAG(C16:0/C18:1/C18:2)的含量在3种核桃类种仁中均排名前10;TAG(C18:3/C18:2/C18:3)和TAG(C16:0/C18:1/C18:3)(保留时

表 1 3 种核桃类种仁中甘油酯亚类组成 ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾Table 1 Glycerolipid subclass composition of three kinds of walnut kernels ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾

种类 Species	TAG		DAG		MGDG		DGDG		SQDG		总含量/(mg · g ⁻¹) Total content
	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	
Cc	75.943±9.687a	74.58	25.678±4.773b	25.22	0.004±0.002a	<0.01	0.193±0.057a	0.19	0.010±0.008a	0.01	101.825±13.431a
Jr	62.918±10.144a	58.51	44.579±7.458a	41.46	0.004±0.002a	<0.01	0.024±0.009c	0.02	0.008±0.006a	0.01	107.533±13.781a
Ci	76.522±19.513a	66.94	37.696±7.837a	32.98	0.006±0.002a	0.01	0.074±0.027b	0.06	0.009±0.003a	0.01	114.307±25.429a

¹⁾Cc: 山核桃 *Carya cathayensis* Sarg.; Jr: 胡桃 *Juglans regia* Linn.; Ci: 薄壳山核桃 *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch. TAG: 甘油三酯 Triacylglycerol; DAG: 甘油二酯 Diacylglycerol; MGDG: 单半乳糖甘油二酯 Monogalactosyl diacylglycerol; DGDG: 双半乳糖甘油二酯 Digalactosyl diacylglycerol; SQDG: 硫代异鼠李糖甘油二酯 Sulfoquinovosyl diacylglycerol. C: 含量 Content; P: 占比 Proportion. 同列中不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$) Different lowercases in the same column indicate the significant ($p < 0.05$) differences.

表 2 3 种核桃类种仁甘油三酯 (TAG) 和甘油二酯 (DAG) 亚类中含量排名前 10 的脂质分子 ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾Table 2 The lipid molecules with top ten contents in triacylglycerol (TAG) and diacylglycerol (DAG) subclasses of three kinds of walnut kernels ($\bar{X} \pm SD$)¹⁾

序号 No.	TAG 亚类 TAG subclass				DAG 亚类 DAG subclass			
	脂质分子 Lipid molecule	t_R /min	C/(mg · g ⁻¹)	P/%	脂质分子 Lipid molecule	t_R /min	C/(mg · g ⁻¹)	P/%
山核桃 <i>Carya cathayensis</i>								
1	TAG (C18 : 2/C18 : 2/C18 : 2)	18.41	9.507±1.705	12.52	DAG (C18 : 2/C18 : 2)	11.51	9.286±1.697	36.17
2	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2)	20.58	9.152±3.825	12.05	DAG (C18 : 1/C18 : 2)	12.28	6.063±1.032	23.62
3	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 1)	21.55	7.930±5.205	10.44	DAG (C16 : 0/C18 : 2)	12.21	3.809±0.865	14.83
4	TAG (C18 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	22.27	4.927±0.580	6.49	DAG (C18 : 1/C18 : 1)	13.10	3.630±0.928	14.14
5	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2)	21.15	4.713±0.949	6.21	DAG (C18 : 3/C18 : 2)	10.84	0.660±0.125	2.57
6	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 2)	17.45	4.086±1.378	5.38	DAG (C16 : 0/C18 : 1)	13.03	0.602±0.108	2.35
7	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 2)	20.33	1.956±0.368	2.58	DAG (C18 : 3/C18 : 3)	10.11	0.264±0.096	1.03
8	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 3)	16.56	1.858±0.392	2.45	DAG (C20 : 1/C18 : 2)	13.23	0.229±0.046	0.89
9	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 3)	19.30	1.575±0.905	2.07	DAG (C18 : 0/C18 : 1)	14.11	0.208±0.043	0.81
10	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	21.98	1.510±0.535	1.99	DAG (C17 : 1/C18 : 1)	12.71	0.166±0.031	0.65
胡桃 <i>Juglans regia</i>								
1	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 3)	16.56	7.765±1.767	12.34	DAG (C18 : 2/C18 : 2)	11.51	15.485±2.563	34.74
2	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 2)	17.45	7.664±5.157	12.18	DAG (C18 : 3/C18 : 2)	10.84	7.925±1.300	17.78
3	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2)	20.58	4.793±5.613	7.62	DAG (C18 : 1/C18 : 2)	12.28	6.873±1.097	15.42
4	TAG (C18 : 2/C18 : 2/C18 : 2)	18.41	4.742±0.322	7.54	DAG (C16 : 0/C18 : 2)	12.21	6.754±1.164	15.15
5	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 1)	21.55	3.555±2.721	5.65	DAG (C18 : 1/C18 : 1)	13.10	3.039±1.571	6.82
6	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 2)	18.01	3.166±2.139	5.03	DAG (C18 : 3/C18 : 3)	10.11	2.050±0.486	4.60
7	TAG (C18 : 3/C18 : 3/C18 : 3)	15.69	2.483±0.426	3.95	DAG (C16 : 0/C18 : 1)	13.03	0.549±0.117	1.23
8	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 3)	19.30	2.317±0.509	3.68	DAG (C16 : 0/C18 : 3)	11.54	0.532±0.550	1.19
9	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 2)	20.33	2.182±1.055	3.47	DAG (C20 : 1/C18 : 2)	13.23	0.342±0.063	0.77
10	TAG (C18 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	22.27	2.164±0.538	3.44	DAG (C16 : 1/C18 : 3)	10.70	0.195±0.054	0.44
薄壳山核桃 <i>Carya illinoensis</i>								
1	TAG (C18 : 2/C18 : 2/C18 : 2)	18.41	10.502±2.320	13.72	DAG (C18 : 2/C18 : 2)	11.51	13.335±2.169	35.38
2	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 1)	21.55	10.132±7.390	13.24	DAG (C18 : 1/C18 : 2)	12.28	9.971±2.348	26.45
3	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2)	20.58	10.127±5.722	13.23	DAG (C18 : 1/C18 : 1)	13.10	5.826±2.053	15.46
4	TAG (C18 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	22.27	5.145±0.678	6.72	DAG (C16 : 0/C18 : 2)	12.21	4.495±1.045	11.92
5	TAG (C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2)	21.15	5.110±1.277	6.68	DAG (C18 : 3/C18 : 2)	10.84	1.565±0.489	4.15
6	TAG (C18 : 3/C18 : 2/C18 : 2)	17.45	4.731±1.656	6.18	DAG (C16 : 0/C18 : 1)	13.03	0.892±0.326	2.37
7	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 2)	20.33	1.931±0.294	2.52	DAG (C18 : 0/C18 : 1)	14.11	0.407±0.186	1.08
8	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	21.41	1.428±0.629	1.87	DAG (C20 : 1/C18 : 2)	13.23	0.294±0.058	0.78
9	TAG (C16 : 0/C18 : 1/C18 : 3)	19.85	1.426±0.658	1.86	DAG (C18 : 3/C18 : 3)	10.11	0.223±0.094	0.59
10	TAG (C20 : 0/C18 : 1/C18 : 1)	22.95	1.416±0.244	1.85	DAG (C16 : 0/C18 : 3)	11.54	0.139±0.108	0.37

¹⁾ t_R : 保留时间 Retention time; C: 含量 Content; P: 占比 Proportion. C16 : 0: Palmitic acid; C16 : 1: 棕榈油酸 Palmitoleic acid; C17 : 1: 十七碳烯酸 Heptadecenoic acid; C18 : 0: 硬脂酸 Stearic acid; C18 : 1: 油酸 Oleic acid; C18 : 2: 亚油酸 Linoleic acid; C18 : 3: 亚麻酸 Linolenic acid; C20 : 0: 花生酸 Arachidic acid; C20 : 1: 二十碳烯酸 Eicosenoic acid.

间 19.30 min) 的含量在山核桃和胡桃种仁中排名前 10, TAG(C18 : 1/C18 : 1/C18 : 2) (保留时间 21.15 min) 含量在山核桃和薄壳山核桃种仁中排名前 10; TAG(C16 : 0/C18 : 1/C18 : 1) (保留时间 21.98 min) 含量在山核桃种仁中排名前 10; TAG(C18 : 3/C18 : 2/C18 : 2) (保留时间 18.01 min) 和 TAG(C18 : 3/C18 : 3/C18 : 3) 的含量在胡桃种仁中排名前 10; TAG(C16 : 0/C18 : 1/C18 : 1) (保留时间 21.41 min)、TAG(C16 : 0/C18 : 1/C18 : 3) (保留时间 19.85 min) 和 TAG(C20 : 0/C18 : 1/C18 : 1) 的含量在薄壳山核桃种仁中排名前 10。

DAG 亚类中, DAG(C18 : 2/C18 : 2)、DAG(C18 : 1/C18 : 2)、DAG(C16 : 0/C18 : 2)、DAG(C18 : 1/C18 : 1)、DAG(C18 : 3/C18 : 2)、DAG(C16 : 0/C18 : 1)、DAG(C18 : 3/C18 : 3) 和 DAG(C20 : 1/C18 : 2) 的含量在 3 种核桃类种仁中均排名前 10, 其中 DAG(C18 : 2/C18 : 2) 含量在 3 种核桃类种仁中均最高; DAG(C18 : 0/C18 : 1) 含量在山

核桃和薄壳山核桃种仁中排名前 10; DAG(C16 : 0/C18 : 3) 含量在胡桃和薄壳山核桃种仁中排名前 10; DAG(C17 : 1/C18 : 1) 含量在山核桃种仁中排名前 10; DAG(C16 : 1/C18 : 3) 含量在胡桃种仁中排名前 10。

2.3 甘油酯组成差异分析

采用偏最小二乘法判别分析(PLS-DA) 比较山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁甘油三酯(TAG) 和甘油二酯(DAG) 亚类中的差异脂质分子, 得到 104 个变量投影重要度(VIP) 大于 1 的脂质分子, 可作为区分 3 种核桃类种仁的显著差异脂质分子, 其中, VIP 值排名前 10 的脂质分子见表 3。结果显示: DAG(C17 : 1/C18 : 1) 的 VIP 值为 1.73, 其含量仅在山核桃种仁 DAG 亚类中排名前 10; DAG(C18 : 1/C18 : 2) 的 VIP 值为 1.68, 其含量在 3 种核桃类种仁 DAG 亚类中均排名前 10; 其他 8 个 VIP 值排名前 10 的脂质分子含量较低。

表 3 3 种核桃类种仁甘油三酯(TAG) 和甘油二酯(DAG) 亚类中变量投影重要度(VIP) 排名前 10 的脂质分子($\bar{X} \pm SD$)

Table 3 The lipid molecules with top ten variable important in projection (VIP) in triacylglycerol (TAG) and diacylglycerol (DAG) subclasses of three kinds of walnut kernels ($\bar{X} \pm SD$)

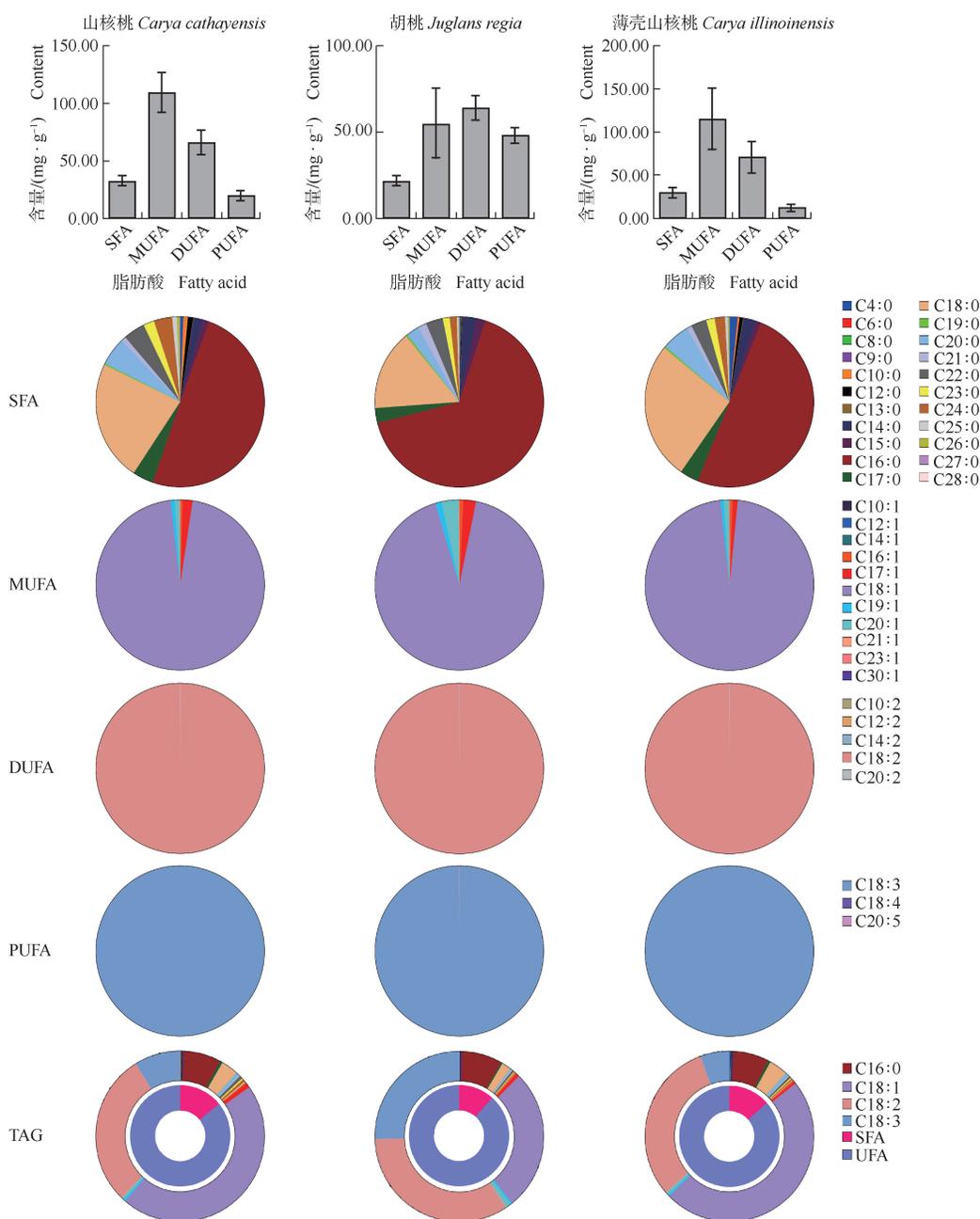
脂质分子 ¹⁾ Lipid molecule ¹⁾	分子式 Molecular formula	质荷比 Mass-to-charge ratio (<i>m/z</i>)	含量/(mg · g ⁻¹) Content			VIP
			山核桃 <i>Carya cathayensis</i>	胡桃 <i>Juglans regia</i>	薄壳山核桃 <i>Carya illinoensis</i>	
TAG(C4 : 0/C16 : 1/C18 : 3)	C ₄₁ H ₇₀ O ₆	658.55	0.011±0.003	0.017±0.002	0.079±0.031	1.90
DAG(C18 : 2/C23 : 0)	C ₄₄ H ₈₂ O ₅	690.65	0.016±0.003	0.014±0.003	0.007±0.002	1.89
TAG(C4 : 0/C14 : 1/C18 : 1)	C ₃₉ H ₇₀ O ₆	634.55	0.007±0.001	0.008±0.001	0.025±0.009	1.87
TAG(C4 : 0/C16 : 1/C18 : 2)	C ₄₁ H ₇₂ O ₆	660.57	0.038±0.008	0.008±0.001	0.139±0.032	1.83
DAG(C17 : 1/C18 : 2)	C ₃₈ H ₆₈ O ₅	604.54	0.056±0.005	0.023±0.005	0.022±0.008	1.75
DAG(C17 : 1/C18 : 1)	C ₃₈ H ₇₀ O ₅	606.56	0.166±0.031	0.081±0.024	0.067±0.020	1.73
DAG(C18 : 1/C18 : 2)	C ₃₉ H ₇₀ O ₅	636.56	6.063±1.032	6.873±1.097	9.971±2.348	1.68
DAG(C25 : 0/C18 : 2)	C ₄₆ H ₈₆ O ₅	718.68	0.009±0.002	0.002±0.001	0.002±0.001	1.67
DAG(C14 : 0/C18 : 3)	C ₃₅ H ₆₂ O ₅	562.49	0.003±0.001	0.020±0.007	0.026±0.012	1.66
DAG(C17 : 1/C18 : 3)	C ₃₈ H ₆₆ O ₅	602.52	0.087±0.021	0.103±0.023	0.034±0.007	1.64

¹⁾ C4 : 0; 丁酸 Butyric acid; C14 : 0; 十四烷酸 Tetradecanoic acid; C14 : 1; 十四碳烯酸 Tetradecenoic acid; C16 : 1; 棕榈油酸 Palmitoleic acid; C17 : 1; 十七碳烯酸 Heptadecenoic acid; C18 : 1; 油酸 Oleic acid; C18 : 2; 亚油酸 Linoleic acid; C18 : 3; 亚麻酸 Linolenic acid; C23 : 0; 二十三烷酸 Tricosanoic acid; C25 : 0; 二十五烷酸 Pentacosanoic acid.

2.4 甘油三酯和甘油二酯的脂肪酸组成

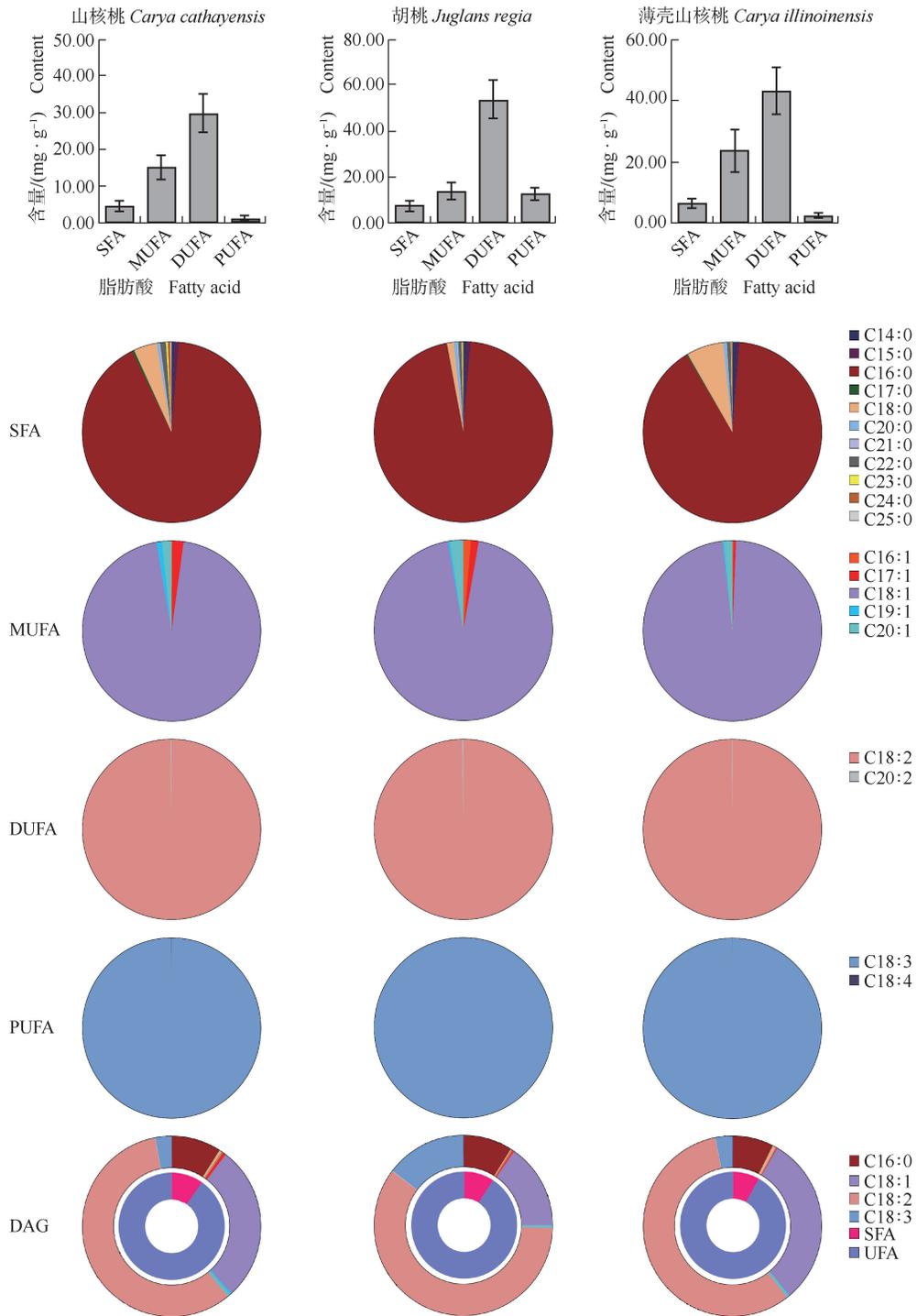
3 种核桃类种仁中甘油三酯(TAG) 和甘油二酯(DAG) 的脂肪酸组成分别见图 2 和图 3。结果显示: 3 种核桃类种仁中 TAG 和 DAG 的脂肪酸主要由饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)、双不饱和脂肪酸(DUFA) 及多不饱和脂肪酸(PUFA) 组成。TAG 中, 22 种 SFA 分别为丁酸(C4 : 0)、己酸

(C6 : 0)、辛酸(C8 : 0)、壬酸(C9 : 0)、癸酸(C10 : 0)、月桂酸(C12 : 0)、十三烷酸(C13 : 0)、十四烷酸(C14 : 0)、十五烷酸(C15 : 0)、棕榈酸(C16 : 0)、十七烷酸(C17 : 0)、硬脂酸(C18 : 0)、十九烷酸(C19 : 0)、花生酸(C20 : 0)、二十一烷酸(C21 : 0)、山嵛酸(C22 : 0)、二十三烷酸(C23 : 0)、木质素酸(C24 : 0)、二十五烷酸(C25 : 0)、二十六



SFA; 饱和脂肪酸 Saturated fatty acid; MUFA; 单不饱和脂肪酸 Monounsaturated fatty acid; DUFA; 双不饱和脂肪酸 Diunsaturated fatty acid; PUFA; 多不饱和脂肪酸 Polyunsaturated fatty acid; TAG; 甘油三酯 Triacylglycerol; UFA; 不饱和脂肪酸 Unsaturated fatty acid. C4 : 0; 丁酸 Butyric acid; C6 : 0; 己酸 Hexanoic acid; C8 : 0; 辛酸 Caprylic acid; C9 : 0; 壬酸 Nonanoic acid; C10 : 0; 癸酸 Decanoic acid; C12 : 0; 月桂酸 Lauric acid; C13 : 0; 十三烷酸 Tridecanoic acid; C14 : 0; 十四烷酸 Tetradecanoic acid; C15 : 0; 十五烷酸 Pentadecanoic acid; C16 : 0; 棕榈酸 Palmitic acid; C17 : 0; 十七烷酸 Heptadecanoic acid; C18 : 0; 硬脂酸 Stearic acid; C19 : 0; 十九烷酸 Nonadecanoic acid; C20 : 0; 花生酸 Arachidic acid; C21 : 0; 二十一烷酸 Heneicosanoic acid; C22 : 0; 山嵛酸 Behenic acid; C23 : 0; 二十三烷酸 Tricosanoic acid; C24 : 0; 木质素酸 Lignin acid; C25 : 0; 二十五烷酸 Pentacosanoic acid; C26 : 0; 二十六烷酸 Hexacosanoic acid; C27 : 0; 二十七烷酸 Heptacosanoic acid; C28 : 0; 二十八烷酸 Octacosanoic acid; C10 : 1; 癸烯酸 Decenoic acid; C12 : 1; 月桂烯酸 Laureoleic acid; C14 : 1; 十四碳烯酸 Tetradecenoic acid; C16 : 1; 棕榈油酸 Palmitoleic acid; C17 : 1; 十七碳烯酸 Heptadecenoic acid; C18 : 1; 油酸 Oleic acid; C19 : 1; 十九碳烯酸 Nonadecenoic acid; C20 : 1; 二十碳烯酸 Eicosenoic acid; C21 : 1; 二十一碳烯酸 Heneicosenoic acid; C23 : 1; 二十三碳烯酸 Tricosenoic acid; C30 : 1; 三十碳烯酸 Triacontenoic acid; C10 : 2; 癸二烯酸 Decadienoic acid; C12 : 2; 十二碳二烯酸 Dodecadienoic acid; C14 : 2; 十四碳二烯酸 Tetradecadienoic acid; C18 : 2; 亚油酸 Linoleic acid; C20 : 2; 二十碳二烯酸 Eicosadienoic acid; C18 : 3; 亚麻酸 Linolenic acid; C18 : 4; 十八碳四烯酸 Octadecatetraenoic acid; C20 : 5; 二十碳五烯酸 Eicosapentaenoic acid. TAG 中仅列出占比排名前 4 的脂肪酸 Only the top four fatty acids are listed in TAG.

图 2 3 种核桃类种仁中甘油三酯的脂肪酸组成
Fig. 2 Fatty acid composition of triacylglycerol of three kinds of walnut kernels



SFA: 饱和脂肪酸 Saturated fatty acid; MUFA: 单不饱和脂肪酸 Monounsaturated fatty acid; DUFA: 双不饱和脂肪酸 Diunsaturated fatty acid; PUFA: 多不饱和脂肪酸 Polyunsaturated fatty acid; DAG: 甘油二酯 diacylglycerol; UFA: 不饱和脂肪酸 Unsaturated fatty acid. C14 : 0: 十四烷酸 Tetradecanoic acid; C15 : 0: 十五烷酸 Pentadecanoic acid; C16 : 0: 棕榈酸 Palmitic acid; C17 : 0: 十七烷酸 Heptadecanoic acid; C18 : 0: 硬脂酸 Stearic acid; C20 : 0: 花生酸 Arachidic acid; C21 : 0: 二十一烷酸 Heneicosanoic acid; C22 : 0: 山嵛酸 Behenic acid; C23 : 0: 二十三烷酸 Tricosanoic acid; C24 : 0: 木质素酸 Lignin acid; C25 : 0: 二十五烷酸 Pentacosanoic acid; C16 : 1: 棕榈油酸 Palmitoleic acid; C17 : 1: 十七碳烯酸 Heptadecenoic acid; C18 : 1: 油酸 Oleic acid; C19 : 1: 十九碳烯酸 Nonadecenoic acid; C20 : 1: 二十碳烯酸 Eicosenoic acid; C18 : 2: 亚油酸 Linoleic acid; C20 : 2: 二十碳二烯酸 Eiesadienoic acid; C18 : 3: 亚麻酸 Linolenic acid; C18 : 4: 十八碳四烯酸 Octadecatetraenoic acid. DAG 中仅列出占比排名前 4 的脂肪酸 Only the top four fatty acids are listed in DAG.

图 3 3 种核桃类种仁中甘油二酯的脂肪酸组成
 Fig. 3 Fatty acid composition of diacylglycerol of three kinds of walnut kernels

烷酸(C26:0)、二十七烷酸(C27:0)和二十八烷酸(C28:0);11种 MUFA 分别为癸烯酸(C10:1)、月桂烯酸(C12:1)、十四碳烯酸(C14:1)、棕榈油酸(C16:1)、十七碳烯酸(C17:1)、油酸(C18:1)、十九碳烯酸(C19:1)、二十碳烯酸(C20:1)、二十一碳烯酸(C21:1)、二十三碳烯酸(C23:1)和三十碳烯酸(C30:1);5种 DUFA 分别为癸二烯酸(C10:2)、十二碳二烯酸(C12:2)、十四碳二烯酸(C14:2)、亚油酸(C18:2)和二十碳二烯酸(C20:2);3种 PUFA 分别为亚麻酸(C18:3)、十八碳四烯酸(C18:4)和二十碳五烯酸(C20:5)。DAG 中,11种 SFA 分别为十四烷酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸、二十一烷酸、山嵛酸、二十三烷、木质素酸和二十五烷酸;5种 MUFA 分别为棕榈油酸、十七碳烯酸、油酸、十九碳烯酸和二十碳烯酸;2种 DUFA 分别为亚油酸和二十碳二烯酸;2种 PUFA 分别为亚麻酸和十八碳四烯酸。

由 TAG 的脂肪酸分析结果(图 2)可以看出:山核桃和薄壳山核桃种仁中 MUFA 含量最高,PUFA 含量最低;胡桃种仁中 DUFA 含量最高,SFA 含量最低。山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁的 SFA 中棕榈酸均为主要组成成分,其次为硬脂酸。3种核桃类种仁的 MUFA 中主要由油酸组成,DUFA 中亚油酸和 PUFA 中亚麻酸的占比均高于 99%。山核桃和薄壳山核桃种仁的 TAG 中主要脂肪酸为油酸,占比均高于 46%;其次为亚油酸,占比均高于 29%。胡桃种仁的 TAG 中主要脂肪酸为亚油酸、油酸和亚麻酸,占比分别为 33.83%、26.79% 和 25.48%。山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁的 TAG 中 SFA 和不饱和脂肪酸(UFA)的含量比分别为 1:6.07、1:7.64 和 1:6.38。

由 DAG 的脂肪酸分析结果(图 3)可以看出:在山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁中均为 DUFA 含量最高,其次为 MUFA;山核桃和薄壳山核桃种仁中 PUFA 含量最低,胡桃种仁中 SFA 含量最低。3种核桃类种仁 DAG 中脂肪酸种类的构成相似,SFA 中棕榈酸含量最高,MUFA 中油酸含量最高,DUFA 中亚油酸含量最高,PUFA 中亚麻酸含量最高。山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁的 DAG 中主要脂肪酸为亚油酸,占比均高于 57.00%;其次为油酸,占比分别为 28.00%、15.37% 和 30.62%;山核桃和薄壳山核桃种仁的 DAG 中占比排名第 3 的脂肪酸为棕榈酸(占比分别为 8.88% 和 7.36%),胡桃种仁的 DAG 中占比排名第 3

的脂肪酸为亚麻酸(占比为 14.60%)。山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁的 DAG 中 SFA 和 UFA 的含量比分别为 1:9.29、1:9.87 和 1:11.25。

3 讨论和结论

目前对核桃类种仁的研究多数集中于含油率以及蛋白质和脂肪酸等营养物质的含量,少有对甘油酯亚类的报道^[6-13]。本研究基于 UPLC-Q-Exactive MS 技术对山核桃、胡桃和薄壳山核桃 3 种核桃类种仁的甘油酯亚类构成进行分析,共鉴定到 298 个甘油酯,包含 245 个甘油三酯(TAG)、38 个甘油二酯(DAG)、1 个单半乳糖甘油二酯(MGDG)、9 个双半乳糖甘油二酯(DGDG)和 5 个硫代异鼠李糖甘油二酯(SQDG),其中具有同分异构体脂肪酸的脂质分子均被区分开。3 种核桃类种仁中甘油酯亚类按照含量由高到低依次为 TAG、DAG、DGDG、SQDG、MGDG,其中 TAG 和 DAG 含量的排序与 Wang 等^[29]对胡桃种仁中甘油酯的分析结果一致,而含量较少的亚类含量排序略有差异。Jia 等^[30]的研究结果表明:随储藏时间延长,薄壳山核桃种仁中 TAG 含量逐渐降低,而 DAG 含量则先降低后大幅升高,因此推测储藏时间对研究结果具有一定影响。

甘油酯的结构和组成对油脂性质有影响。本研究中,山核桃和薄壳山核桃种仁 TAG 亚类中 TAG(C18:2/C18:2/C18:2)含量最高,胡桃种仁 TAG 亚类中 TAG(C18:3/C18:2/C18:3)含量最高,且均占各自 TAG 亚类含量的 12% 以上。3 种核桃类种仁 DAG 亚类中均为 DAG(C18:2/C18:2)含量最高,且均占各自 DAG 亚类含量的 34% 以上。3 种核桃类种仁中 TAG 和 DAG 亚类脂质分子间含量差异较大,但分布较为集中,含量排名前 5 的 TAG 含量之和占 TAG 亚类含量的 45% 以上,而含量排名前 5 的 DAG 含量之和占 DAG 亚类含量的 90% 左右。已有的研究多是将脂肪酸水解,之后采用气相色谱进行测定,例如:任小娜等^[31]和 Maguire 等^[32]利用气相色谱将薄壳山核桃和胡桃与杏仁、花生等油料作物的脂肪酸组成进行比较;贾晓东等^[27]利用气质联用技术对山核桃属的薄壳山核桃和山核桃的脂肪酸进行了对比;周张涛等^[33]比较了中国不同产区胡桃油组成成分;辛国等^[34]和俞春莲等^[35]比较了不同品种胡桃和薄壳山核桃的脂肪酸组成。先水解后测定的方式可

以明确脂肪酸整体组成,但缺乏甘油酯中的具体取代信息。液质联用技术的应用使得甘油酯的测定更加便利,例如:许培源等^[36]采用液质联用技术对薄壳山核桃油中的 TAG 成分进行分析,共鉴定到 7 个 TAG,主要成分为 TAG(C18:2/C18:2/C18:2);Amaral 等^[37]分析 9 个胡桃品种的 TAG 组成,TAG(C18:2/C18:2/C18:2)为这 9 个胡桃品种主要的 TAG,本研究结果与其一致。此外,支虎明等^[26]在胡桃种仁中鉴定到 207 个 TAG,其中含量最高的为 TAG(C18:3/C18:2/C18:2),其次为 TAG(C18:1/C18:1/C18:1);43 个 DAG 中含量最高的是 DAG(C18:2/C18:2)。廖学焜等^[38]分析了山核桃仁油的 TAG 组成,其主要 TAG 为 TAG(C18:1/C18:1/C18:1)和 TAG(C18:1/C18:1/C18:2)。胡桃生长的地理位置和气候条件^[39]以及果实采摘时期^[40-41]可能是造成上述研究结果存在差异的原因。

核桃类种仁中富含不饱和脂肪酸,尤其是亚油酸和亚麻酸等人体必需脂肪酸^[42],在预防炎症、癌症以及心脑血管疾病等方面具有重要作用^[43]。Huang 等^[44]对山核桃不同发育时期的脂质种类进行研究,结果显示:山核桃 TAG 和 DAG 中主要的饱和脂肪酸为棕榈酸和硬脂酸,主要的单不饱和脂肪酸、双不饱和脂肪酸及多不饱和脂肪酸分别为油酸、亚油酸和亚麻酸。本研究中,供试 3 种核桃类种仁中 TAG 和 DAG 的碳链所含碳数为 4~30,双键数为 0~5,主要脂肪酸种类与 Huang 等^[44]和李群等^[28]的研究结果一致,均为棕榈酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。山核桃和薄壳山核桃种仁的 TAG 中,含量最高的脂肪酸均为油酸,其次为亚油酸;胡桃种仁的 TAG 中,含量最高的脂肪酸为亚油酸,其次为油酸。山核桃、胡桃和薄壳山核桃种仁的 DAG 中,含量最高的脂肪酸为亚油酸,其次为油酸。此外,胡桃种仁的 TAG 和 DAG 中亚麻酸含量略低于油酸含量,但胡桃种仁的 TAG 和 DAG 中亚麻酸含量均明显高于薄壳山核桃和山核桃。薄壳山核桃和山核桃的脂肪酸组成更为相似,与二者的系统分类一致。由于本研究未去除 3 种核桃类种仁的内种皮,不排除内种皮所含脂肪酸的干扰^[45]。

甘油酯作为核桃类种仁油脂的主要组成部分,对油脂的品质具有极大影响。国内木本油料的消费量仍在快速上升,未来还需进一步对不同核桃类品种、不同贮藏方式或不同加工技术下种仁甘油酯的差异

进行更全面细致的研究。

参考文献:

- [1] 刘 梁,张 煜,刘 建,等.全自动卧式液压压榨机制备核桃油的工艺优化[J].中国油脂,2022,47(10):8-10,17.
- [2] 孟 佳,方晓璞,史宣明,等.我国核桃产业发展现状、问题与建议[J].中国油脂,2023,48(1):84-86,103.
- [3] 贾晓东,王 涛,张计育,等.美国山核桃的研究进展[J].中国农学通报,2012,28(4):74-78.
- [4] 许梦洋,贾晓东,罗会婷,等.6个薄壳山核桃品种的果实发育过程及果实结构和性状变化[J].植物资源与环境学报,2020,29(2):46-54.
- [5] 高军龙,赵美钰,李 童,等.传统压榨山核桃油理化性质及脂肪酸组成分析[J].浙江农业科学,2022,63(11):2633-2635,2687.
- [6] 贾晓东,罗会婷,翟 敏,等.薄壳山核桃营养物质变化及相关性研究[J].果树学报,2016,33(9):1120-1130.
- [7] XU M, LIU P, JIA X, et al. Metabolic profiling revealed the organ-specific distribution differences of tannins and flavonols in pecan [J]. Food Science and Nutrition, 2020, 8(9): 4987-5006.
- [8] 贾晓东,许梦洋,莫正海,等.薄壳山核桃酚类代谢物研究进展[J].植物学报,2020,55(1):106-119.
- [9] 杨栓平,常学锋,王志平,等.核桃油和核桃油复合维生素 E 对大鼠血浆脂质的影响[J].营养学报,2001,23(3):267-270.
- [10] 宋 岩,王小红,张 锐,等.新疆核桃品种间品质差异比较[J].中国粮油学报,2019,34(8):91-97.
- [11] 吴 霜,姚小华,常 君,等.21个浙江山核桃无性系果实矿质营养特征分析[J].果树学报,2022,39(5):800-810.
- [12] 罗会婷,贾晓东,翟 敏,等.薄壳山核桃营养成分的研究进展[J].中国农学通报,2017,33(8):39-46.
- [13] 许梦洋,罗会婷,贾晓东,等.薄壳山核桃种仁成熟过程中生育酚动态变化研究[J].北方果树,2020(4):4-9.
- [14] YANG J, LIU R H, HALIM L. Antioxidant and antiproliferative activities of common edible nut seeds[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(1): 1-8.
- [15] 丁宝君,赖亚辉.吉林地产紫苏油、松籽油和核桃油对小鼠学习与记忆能力的影响[J].北华大学学报(自然科学版),2014,15(6):753-755.
- [16] 李 照,孙 磊,高 飞,等.核桃仁营养成分及活性研究进展[J].药物生物技术,2016,23(5):467-470.
- [17] ATANASOV A G, SABHARANJAK S M, ZENGIN G, et al. Pecan nuts: a review of reported bioactivities and health effects [J]. Trends in Food Science and Technology, 2018, 71: 246-257.
- [18] 张家枫,刘玉兰,孙国昊,等.不同食用油的甘油酯组成、3-MCPD酯和 GEs 含量研究[J].中国油脂,2020,45(12):38-43.
- [19] 钟碧莹,丁懿宁,吴炳鑫,等.甘油二酯油对代谢综合征影响的研究进展[J].中国油脂,2022,47(10):66-71.
- [20] 胡 谦,张九凯,邢冉冉,等.超高效液相色谱-高分辨质谱分

- 析比较油茶籽油与橄榄油的甘油酯组成差异[J]. 分析测试学报, 2021, 40(8): 1119-1128.
- [21] 赵新楠, 王秀嫔, 李培武, 等. 液相色谱-串联质谱法准确定量植物油中主要甘油三酯[J]. 中国油料作物学报, 2020, 42(3): 356-363.
- [22] 曾彬, 刘红梅, 刘晓梅, 等. UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS技术在中药分析中的应用[J]. 中药材, 2020, 43(9): 2312-2318.
- [23] 毕玥琳, 张诗芸, 冯欣, 等. 基于UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS技术的3种葛属植物化学成分比较研究[J]. 中南药学, 2022, 20(7): 1527-1533.
- [24] 金重先, 于佳禾, 刘金凤, 等. 基于UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS技术的赤芍化学成分分析及其抗银屑病活性研究[J]. 中南药学, 2023, 21(4): 894-902.
- [25] LI Q, ZHAO Y, ZHU D, et al. Lipidomics profiling of goat milk, soymilk and bovine milk by UPLC-Q-Exactive Orbitrap Mass Spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017, 224: 302-309.
- [26] 支虎明, 王星苏, 赵佳佳, 等. 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱鉴定核桃仁的脂质构成[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 249-256.
- [27] 贾晓东, 王婵, 莫正海, 等. 美国山核桃与浙江山核桃果实品质的比较研究[J]. 天津农业科学, 2013, 19(3): 28-31.
- [28] 李群, 张倩茹, 尹蓉, 等. 不同核桃品种脂肪酸组分的化学计量学分析[J]. 中国农学通报, 2017, 33(18): 141-149.
- [29] WANG P, ZHONG L, YANG H, et al. Comprehensive comparative analysis of lipid profile in dried and fresh walnut kernels by UHPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS[J]. Food Chemistry, 2022, 386: 132706.
- [30] JIA X, YANG X, XU M, et al. Lipidomics reveals temporal changes in pecan kernel lipids during storage with or without sodium erythorbate treatment [J]. Postharvest Biology and Technology, 2023, 199: 112297.
- [31] 任小娜, 曾俊, 周茜, 等. 新疆4种典型木本油料油脂脂肪酸和甘三酯组成分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 119-121.
- [32] MAGUIRE L S, O'SULLIVAN S M, GALVIN K, et al. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2004, 55(3): 171-178.
- [33] 周张涛, 高盼, 章景志, 等. 我国不同产区核桃油组成成分与氧化稳定性研究[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(1): 17-22.
- [34] 辛国, 朱建朝, 汪海, 等. 陇南地区8个品种(系)核桃品质差异比较[J]. 经济林研究, 2020, 38(4): 52-61.
- [35] 俞春莲, 王正加, 夏国华, 等. 10个不同品种的薄壳山核桃脂肪含量及脂肪酸组成分析[J]. 浙江农林大学学报, 2013, 30(5): 714-718.
- [36] 许培源, 袁博, 左飞, 等. 薄壳山核桃仁油甘油三酯成分分离鉴定[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 159-163.
- [37] AMARAL J S, CUNHA S C, ALVES M R, et al. Triacylglycerol composition of walnut (*Juglans regia* L.) cultivars: characterization by HPLC-ELSD and chemometrics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(26): 7964-7969.
- [38] 廖学焜, 李用华, 王会平. 我国核桃和山核桃油的甘油三酯组成的研究[J]. 中国油脂, 1990, 15(2): 10-12, 9.
- [39] 张旋, 方晓璞, 杨学华, 等. 我国不同产地核桃油与铁核桃油营养成分的分析比较[J]. 中国油脂, 2022, 47(5): 60-64.
- [40] JIA X D, LI M Z, LUO H T, et al. Transcriptome survey reveals candidate genes involved in lipid metabolism of *Carya illinoensis* [J]. International Journal of Agriculture and Biology, 2018, 20(5): 991-1004.
- [41] 贾晓东, 罗会婷, 翟敏, 等. '波尼'薄壳山核桃果实发育动态分析[J]. 果树学报, 2015, 32(2): 247-253.
- [42] 罗会婷, 贾晓东, 翟敏, 等. 76株薄壳山核桃实生单株的果实品质差异及综合评价[J]. 植物资源与环境学报, 2017, 26(1): 47-54.
- [43] 吴洪号, 张慧, 贾佳, 等. 功能性多不饱和脂肪酸的生理功能及应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(8): 134-140.
- [44] HUANG C, LI Y, WANG K, et al. Analysis of lipidomics profile of *Carya cathayensis* nuts and lipid dynamic changes during embryonic development[J]. Food Chemistry, 2022, 370: 130975.
- [45] 谢素雅, 曹尚桥, 李红波, 等. 核桃内种皮脂质和氨基酸组成分析[J]. 农产品加工, 2022(12): 5-10.

(责任编辑: 张明霞)