

# 不同品系红松籽油脂肪酸分析及其抗氧化活性研究

张思桐<sup>1</sup>, 杨凯<sup>2</sup>, 赵玉红<sup>1</sup>

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040) (2. 黑龙江省林业科学研究院, 黑龙江哈尔滨 150081)

**摘要:** 通过气相色谱、主成分分析及 4 种抗氧化测定, 对不同品系的耐寒红松籽油的理化性质、脂肪酸组成和抗氧化活性进行研究, 并比较品系间差异。不同品种松籽油的理化性质之间存在显著差异, 碘值为 88.13~127.22 g I<sub>2</sub>/100 g, 酸价为 0.72~1.12 mg KOH/g, 过氧化值为 0.167~1.277 meq/kg。10 种红松籽的出油率范围在 61.33%~69.05%, 平均出油率为 64.74%, 且饱和脂肪酸(约 70%)中以亚油酸含量为主(43.203~46.135%), 具有很高的营养价值。不同品种松籽油的羟基自由基、超氧阴离子及 DPPH 清除能力存在不显著差异, 而 FRAP 总还原能力的种间差异更为显著, 其平均清除率分别为 82.71%、70.46%和 60%, 总还原能力在 20~100 mmol 之间,  $\alpha$ -VE 含量为 23.07±1.94~162.22±6.55  $\mu$ g/g, 由此初步判断 10 种松籽油的 SI 稳定性为 5#<2#<4#<1#<3#<7#<6#<10#<8#<9#。通过主成分因子 F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>3</sub> 结合聚类分析可将 10 种松籽油分为三类, 分别是 1#025、2#058、4#066; 5#117; 6#118、7#119、8#124、10#179 和 3#060、9#148。同一类群松籽油的脂肪酸组成、含油量以及抗氧化活性具有相似性。

**关键词:** 红松籽; 油脂; 脂肪酸; 理化性质; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2018)03-231-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.034

## Fatty Acid Analysis and Antioxidant Activity of Kernel Oils from Different Korean Pine (*Pinus koraiensis*) Varieties

ZHANG Si-tong<sup>1</sup>, YANG Kai<sup>2</sup>, ZHAO Yu-hong<sup>1</sup>

(1.School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

(2.Heilongjiang Forestry Science Research Institute, Harbin 150081, China)

**Abstract:** The physicochemical properties, fatty acid composition and antioxidant activity of kernel oils from different Korean pine varieties were investigated by gas chromatography, principal component analysis and four antioxidant assays, and the differences between the strains were compared in this study. Obvious differences in physicochemical properties of *Pinus koraiensis* kernel oil were observed among the different varieties. The iodine, acid and peroxide values were 88.13-127.22 g I<sub>2</sub>/100 g, 0.72 -1.12 mg KOH/g and 0.167- 1.277 meq/kg, respectively. The extraction rates of 10 kinds of red pine seeds ranged from 61.33 to 69.05%, and the average oil extraction rate was 64.74%. Linoleic acid (43.203-46.135%) was the most abundant unsaturated fatty acids (70%) in *Pinus koraiensis*, which had a great nutritional value. There was no significant difference in the hydroxyl radical (82.71%), superoxide anion (70.46%) and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) scavenging ability (60%) of different varieties of pine nut oil, but the interspecific difference of total reducing power (20-100 mmol) of FRAP was obvious. The contents of  $\alpha$ -VE ranged from 23.07 ± 1.94 to 162.22 ± 6.55  $\mu$ g/g. The stability of different oil varieties decreased in the order of 5#<2#<4#<1#<3#<7#<6#<10#<8#<9#. Ten kinds of pine nut oil could be divided into three categories according to the combination of principal component factors (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> and F<sub>3</sub>): 1#025, 2#058, 4#066; 5#117; 6#118, 7#119, 8#124, 10#179 and 3#060, 9#148. The pine seed oil in the same groups showed similar fatty acid composition, oil content and antioxidant activity.

**Key words:** Korean pine (*Pinus koraiensis*) kernel; oil; fatty acid; physicochemical properties; antioxidant activity

红松(*Pinus koraiensis*), 又称海松、红果松, 为松科松属植物的常绿乔木。在中国主要分布在东北长白山到小兴安岭地区, 常与鱼鳞松、红皮云杉等组成混

收稿日期: 2017-10-03

基金项目: 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金(2017RALXJ001); 黑龙江省科技厅重点攻关项目(GC12B203)

作者简介: 张思桐(1992-), 女, 硕士

通讯作者: 赵玉红(1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 天然产物化学

交林, 是重要的农林资源<sup>[1]</sup>。红松籽是松子成熟种子去皮后得到的种仁<sup>[2]</sup>, 红松籽颗粒饱满, 营养丰富, 粗蛋白约 16.5%、粗脂肪约 63.5%、水分含量约 4.2%、纤维含量 13.6%、灰分 3%左右<sup>[3]</sup>。松籽油含有的总酚与 VE 使其具有较强的抗氧化能力, 此外还含有角鲨烯、芝麻素、谷甾醇和虾青素等甾醇类物质, 具有优良的营养价值<sup>[4,5]</sup>。研究表明, 松籽油有调节血脂代谢<sup>[6]</sup>, 有抑制食欲、进一步达到减肥的效果<sup>[7]</sup>, 并具有抗

癌<sup>[8]</sup>等功效。

松籽仁的高需求使得世界产量逐增。中国、韩国、俄罗斯和巴基斯坦都成为红松的主要出口国<sup>[9]</sup>。松籽油出油率因提取方式的不同而略有差异(例如:冷压榨法或溶剂浸提法),但多数研究报道都在 45~65 g/100 g 左右<sup>[10-12]</sup>。Ryan 等<sup>[12]</sup>研究表明松籽油中脂肪酸通常为 50% 多不饱和脂肪酸(PUFAs)、40% 单不饱和脂肪酸(MUFAs)和 10% 饱和脂肪酸(SFAs)。其中主要的多不饱和脂肪酸为亚油酸(48.4%)、油酸(25.5%)及棕榈酸(4.2%)<sup>[12,13]</sup>。此外,西伯利亚红松和某不确定基因型的红松松籽油的过氧化值范围在 0.26~1.00 meq O<sub>2</sub>/kg 和 0.22 meq O<sub>2</sub>/kg<sup>[11,12]</sup>,这些结果均表明了松籽油中的不饱和脂肪酸具有良好的抗氧化稳定性,松籽油中存在植物甾醇、生育酚和鲨烯等。

国内外对红松籽油的研究多为提取工艺<sup>[14]</sup>、开发调和油、软胶囊和化妆品等衍生产品<sup>[15-17]</sup>、降血脂等动物实验研究<sup>[18]</sup>及脂肪酸成分研究<sup>[19]</sup>等。而对高寒地区生长的不同品种(品系)红松籽油成分及抗氧化的对比研究甚少。本研究选取黑龙江地区抗寒、丰产的 10 种红松为原料,进行提取油脂,研究 10 种松籽油脂肪酸组成、理化性质及抗氧化活性,通过主成分分析和聚类分析筛选出优势红松品系,为今后红松品种选育、食用松籽的生产提供新的依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 原料

#### 1.1.1 实验材料

依据黑龙江省林业科学研究所省内主要地区进行的抗寒性、丰产性评价基础,在 25 个品系中选取 10 个品种(品系)的红松材料编号为 1#025、2#058、3#060、4#066、5#117、6#118、7#119、8#124、9#148、10#179; -20 °C 冷藏。

#### 1.1.2 实验药品

三吡啶基三嗪,上海源叶生物科技有限公司; 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH),美国 Sigma 公司;其余试剂均为分析纯等。

#### 1.1.3 主要仪器与设备

DZF-6053 型烘箱,上海一恒科学仪器有限公司;中药粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;JA2003 型电子天平,上海良平仪器仪表有限公司;索氏抽提器,上海精科精密仪器公司;RE-2000A 旋转蒸发器,巩义市予华仪器有限责任公司;Agilent GC 6890-MS 5973N 型 GC/MS 气质联用仪,济南捷岛分析仪器有限公司;722N 可见分光光度计,上海市佑科仪器仪表

有限公司;HHS 型电热恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;TDL-40B-W 离心机,上海习仁科学仪器有限公司;DK-8D 型电热恒温水槽,上海一恒科技有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 原料预处理

将 10 种的红松籽去壳、去皮,粉碎烘干于 -20 °C 保存。出油量的测定参照 GB/T 5512-2008 《食品中粗脂肪的测定》的方法<sup>[20,21]</sup>。采用索氏提取法提取率最高<sup>[22]</sup>,溶剂选用石油醚,抽提时间为 6 h。红松籽出油率为:

$$W/\% = \left( \frac{M_2 - M_1}{M} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中:W 为出油率%;M 为试样质量,g;M<sub>1</sub> 为空烧瓶质量,g;M<sub>2</sub> 为烧瓶与油样质量,g。

### 1.2.2 脂肪酸分析

采用气相色谱法,脂肪酸经甲酯化:称取油脂 3 mL,置于 10 mL 容量瓶内,加入 1 mL 正己烷和苯的混合溶剂(体积比 1:1),轻轻摇匀使之溶解;再加入 1 mL 0.5 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液,混匀;在室温条件下静置 30 min,加 1 mL 蒸馏水使全部有机相甲醇溶液升至瓶颈上部;静置,取上清液,用于 GC 气相色谱分析。

气相色谱条件<sup>[19]</sup>,色谱柱:SP-2560(100 m×0.25 mm×0.2 μm, Supelco, PA);色谱条件:进样口温度 250 °C,载气 N<sub>2</sub>,流速 52 mL/min;柱温先保持 100 °C(5 min),采用程序升温以 4 °C/min 升至 220 °C 保持 20 min,并计算出不饱和脂肪酸、饱和脂肪酸含量及其比值。

### 1.2.3 VE 测定

参照邓娜等<sup>[23]</sup>方法。VE 含量计算式为:

$$X = (c - c_0) \times m \times V \quad (2)$$

式中:X 为样品中维生素 E 的量,μg/g;c 为标准曲线上查得样品溶液中维生素 E 的含量,μg/mL;c<sub>0</sub> 为标准曲线上查得样品空白液中维生素 E 的含量,μg/mL;m 为样品质量,g;V 为样品提取后加入无水乙醇定容之体积,mL。

### 1.2.4 抗氧化测定

#### 1.2.4.1 DPPH 自由基清除活性

参考 Emira Noumi 等<sup>[24]</sup>方法,采用 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl DPPH 测定 DPPH 自由基清除能力。经调整,取 0.1 mL 红松籽油定容到 2 mL 混匀,加入 2.0 mL 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液混匀,于暗处避光处理 30 min,在波长 517 nm 处测定其吸光度。

$$DPPH\text{清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_3}\right) \times 100 \quad (3)$$

式中:  $A_1$  为样品与 DPPH 反应的吸光度;  $A_2$  为 DPPH 替换成无水乙醇的吸光度;  $A_3$  为空白组的吸光度。

#### 1.2.4.2 总还原能力

采用 FRAP 法, 参考 E.Tsantili 等<sup>[25]</sup>方法, 精确称取 6.08 mg 硫酸亚铁标准品溶解于 50 mL 蒸馏水中, 即得浓度为 0.1 mol/L 的硫酸亚铁标准溶液。分别稀释为 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.08, 0.1 mol/L 浓度。加入配好的 3 mL FRAP 工作液 (现配 37 °C 保温) 混匀, 于 37 °C 水浴中反应 30 min, 在波长 593 nm 处测定其吸光度。绘制标准曲线, 得到的回归方程为:  $y=3.9242x-0.0006$ , 相关系数  $R^2=0.9999$ 。

样品 FRAP 测定: 取样液 100  $\mu$ L, 按上述步骤操作, 在波长 593 nm 处测定其吸光度。样液中抗氧化能力以 FRAP 值表示, 即样品的抗氧化能力相当于硫酸亚铁标准品的 mmol/L 数。

#### 1.2.4.3 羟基自由基清除能力

参考孟阿会<sup>[26]</sup>方法。加 1 mL 6 mmol/L 的水杨酸-乙醇溶液和 1 mL 6 mmol/L 硫酸亚铁溶液进试管; 后分别加 1 mL 的稀释样液; 最后加入 1 mL 0.1% 双氧水溶液摇匀, 放置在 37 °C 反应 30 min, 反应结束后在 4000 r/min 30 min 离心, 取上清液测其在 510 nm 处的吸光值。以蒸馏水取代双氧水作为对照组, 以蒸馏水取代样液作为空白组。

$$\text{羟基自由基清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

式中:  $A_1$  为样品的吸光度;  $A_2$  为对照组的吸光度;  $A_0$  为空白的吸光度。

#### 1.2.4.4 超氧阴离子清除能力

参考周凤娟等<sup>[27]</sup>实验方法, 以维生素 C 为对照品, 采用邻苯三酚自氧化法测定核桃油自由基清除剂对其产生的超氧阴离子自由基的清除作用。分别取 1.0 mg/mL 油-乙醇溶液、维 C 溶液于 10 mL 试管中; 加入 pH 8.2 的 Tris-HCl 溶液, 20 °C 水浴 20 min 平衡;

加入 5 mL 邻苯三酚溶液 50  $\mu$ L 迅速混匀。以蒸馏水为空白, 每 30 s 一个周期测定溶液在 325 nm 处的吸光值。

$$\text{超氧阴离子自由基清除率}/\% = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

式中:  $A_1$  为样品的吸光度 30 s 内变化值;  $A_0$  为空白的吸光度 30 s 内变化值。

#### 1.2.5 理化性质

参照国标 GB/T 5530-2005、GB/T 5532-2008 和 GB/T 5538-2005 测定油脂酸价<sup>[28]</sup>、碘值<sup>[29]</sup>和过氧化值<sup>[30]</sup>。

#### 1.2.6 统计分析

用 Origin 8 及 SPSS 21.0 对数据进行分析, 所得结果用平均值 $\pm$ 标准差( $\bar{x}\pm s$ ,  $n=3$ )表示, 以  $p<0.05$  作为差异显著性判断标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同品系红松松籽油脂出油率

10 种红松松籽不同部位的出油率见表 1。由表可知, 10 种松籽仁平均出油率为 64.74%, 出油率从 61.33% (4#060) 到 69.05% (4#066) 不等, 其中有 4 个品种的出油率大于 65% (1#025、4#066、5#117、9#148)。10 个品种中, 1#、4#、9# 与其余红松籽仁的出油率间存在显著性差异 ( $p<0.05$ )。与伊春市林业局红松籽<sup>[14]</sup>含油量 (68.06 $\pm$ 0.23) % 相符, 略低于 H. Miraliakbari 等<sup>[31]</sup>研究加拿大松仁油出油率 (75.1 $\pm$ 0.2)%。

经三者比较, 东北红松与加拿大红松含油量存在明显差异且含油量也会受不同地域及气候等环境因素而影响。此外, 松籽壳和松仁红衣的平均出油率为 9.27%、20.94%, 最高值仅 30% 左右, 是松籽仁含油量的一半以下。因此, 红松松籽油出油率高, 具有较高的商业价值。

表 1 不同品系红松籽出油率

Table 1 The oil yield of *Pinus koraiensis* seed from different strains

| 品种   | 1#025                            | 2#058                            | 3#060                           | 4#066                           | 5#117                            |
|------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 松籽壳  | 10.33 $\pm$ 1.59 <sup>ab</sup>   | 8.38 $\pm$ 0.78 <sup>abc</sup>   | 11.19 $\pm$ 1.65 <sup>a</sup>   | 10.26 $\pm$ 1.43 <sup>ab</sup>  | 10.11 $\pm$ 2.50 <sup>ab</sup>   |
| 松仁红衣 | 19.69 $\pm$ 4.04 <sup>bc</sup>   | 20.73 $\pm$ 2.31 <sup>bc</sup>   | 10.99 $\pm$ 1.36 <sup>d</sup>   | 16.58 $\pm$ 3.59 <sup>cd</sup>  | 23.38 $\pm$ 2.45 <sup>b</sup>    |
| 松籽仁  | 67.13 $\pm$ 1.90 <sup>ab</sup>   | 64.88 $\pm$ 0.71 <sup>bcde</sup> | 61.33 $\pm$ 0.82 <sup>e</sup>   | 69.05 $\pm$ 1.48 <sup>a</sup>   | 65.19 $\pm$ 2.50 <sup>bcd</sup>  |
| 品种   | 6#118                            | 7#119                            | 8#124                           | 9#148                           | 10#179                           |
| 松籽壳  | 9.33 $\pm$ 0.64 <sup>ab</sup>    | 10.90 $\pm$ 1.44 <sup>a</sup>    | 5.38 $\pm$ 0.62 <sup>c</sup>    | 9.46 $\pm$ 1.13 <sup>ab</sup>   | 7.36 $\pm$ 0.56 <sup>bc</sup>    |
| 松仁红衣 | 20.71 $\pm$ 1.32 <sup>bc</sup>   | 23.15 $\pm$ 3.78 <sup>b</sup>    | 30.61 $\pm$ 1.11 <sup>a</sup>   | 23.62 $\pm$ 1.79 <sup>b</sup>   | 19.96 $\pm$ 2.11 <sup>bc</sup>   |
| 松籽仁  | 63.57 $\pm$ 0.79 <sup>bcde</sup> | 62.33 $\pm$ 2.09 <sup>de</sup>   | 63.29 $\pm$ 2.83 <sup>cde</sup> | 66.09 $\pm$ 1.30 <sup>abc</sup> | 64.50 $\pm$ 2.94 <sup>bcde</sup> |

注: 表中同行小写字母 a-e 为不同松籽油品种间显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

## 2.2 松籽油理化性质

由表 2 可见, 不同品种松籽油之间理化性质存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。酸价是用于评定油脂好坏, 酸价越小, 油脂新鲜度越好。松籽油脂的酸价在 0.72~1.12 mg KOH/g 之间, 即 6#118 酸价最小, 油脂质量最好, 5#117 最次。

而碘值则反应油脂的不饱和程度和干性, 碘值越

大则不饱和程度越大, 油干性越大。碘值在 88.13~127.22 g I<sub>2</sub>/100 g 之间, 其中 8#124 碘值接近 130 g I<sub>2</sub>/100 g 干性油。过氧化值用于衡量油脂酸败程度, 过氧化值越高, 酸败越严重。其过氧化值在 0.17~1.28 meq/kg 之间。国家食品卫生标准 GB 2716-2005 对油脂酸价和过氧化值有一个统一的最高限量标准, 即植物原油酸价 ≤ 4 mg KOH/g, 过氧化值 ≤ 19.7 meq/kg, 实验结果均在国标范围以内。

表 2 不同品系红松籽油理化性质比较

Table 2 Comparison of physicochemical properties of *Pinus koraiensis* seedoil from different strains

| 指标                           | 1#025                   | 2#058                   | 3#060                   | 4#066                   | 5#117                  |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 酸价/(mg KOH/g)                | 0.96±0.01 <sup>b</sup>  | 0.88± <sup>c</sup>      | 0.84± <sup>c</sup>      | 0.8± <sup>d</sup>       | 1.12± <sup>a</sup>     |
| 碘值/(g I <sub>2</sub> /100 g) | 90.84±0.2 <sup>f</sup>  | 86.78±1.8 <sup>g</sup>  | 109.99±5.1 <sup>d</sup> | 88.13±3.5 <sup>g</sup>  | 87.55±1.2 <sup>g</sup> |
| 过氧化值/(meq/kg)                | 1.28±0.01 <sup>a</sup>  | 0.17± <sup>h</sup>      | 1.03±0.01 <sup>c</sup>  | 1.13±0.01 <sup>b</sup>  | 0.68± <sup>e</sup>     |
| 指标                           | 6#118                   | 7#119                   | 8#124                   | 9#148                   | 10#179                 |
| 酸价/(mg KOH/g)                | 0.72± <sup>e</sup>      | 0.96± <sup>b</sup>      | 0.88± <sup>c</sup>      | 1.00±0.01 <sup>b</sup>  | 0.90±0.01 <sup>c</sup> |
| 碘值/(g I <sub>2</sub> /100 g) | 100.44±3.2 <sup>e</sup> | 118.82±2.6 <sup>b</sup> | 127.22±6.9 <sup>a</sup> | 112.13±1.9 <sup>c</sup> | 98.12±1.1 <sup>e</sup> |
| 过氧化值/(meq/kg)                | 0.48± <sup>g</sup>      | 0.52± <sup>f</sup>      | 0.87± <sup>d</sup>      | 0.54± <sup>f</sup>      | 0.59± <sup>f</sup>     |

注: 表中同行小写字母不同表示差异显著 ( $p < 0.05$ ) ( $t < 0.01$ )。

表 3 不同品种松籽油脂肪酸分析

Table 3 Fatty acid analysis of different *Pinus koraiensis* seed oil

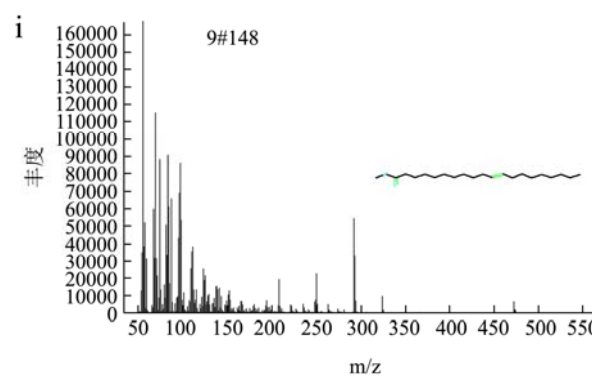
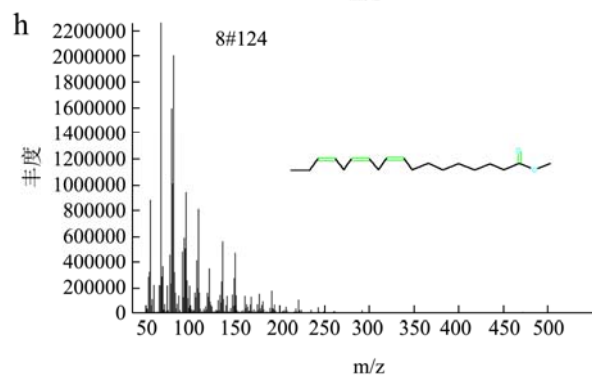
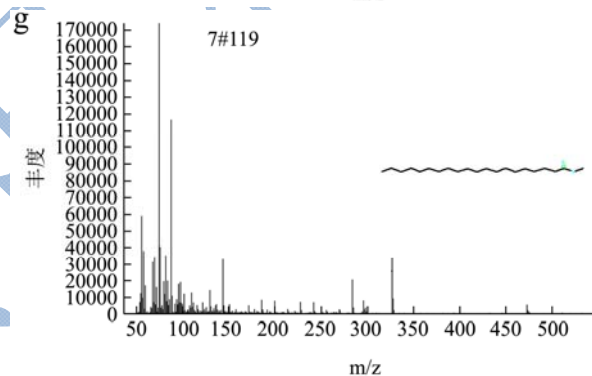
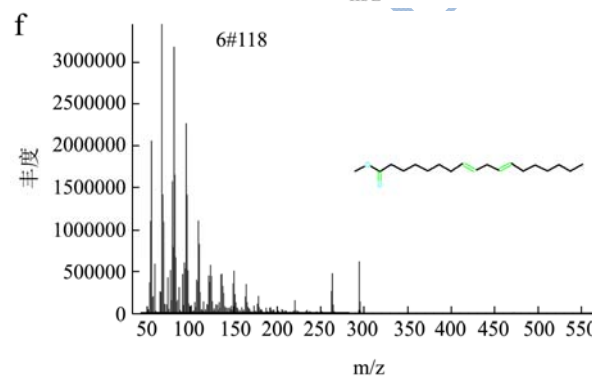
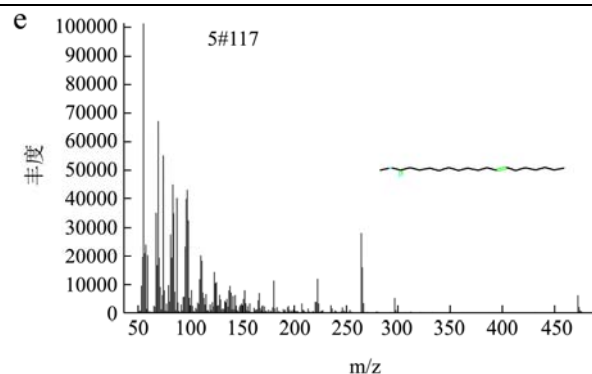
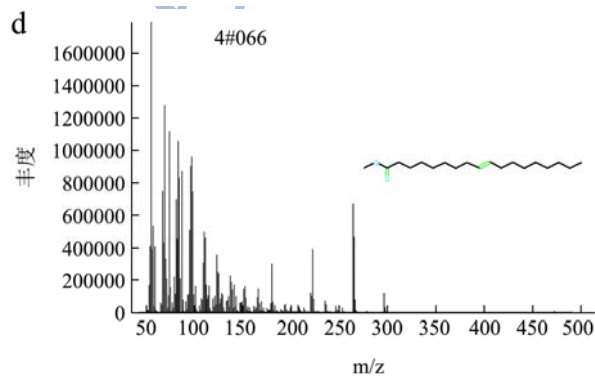
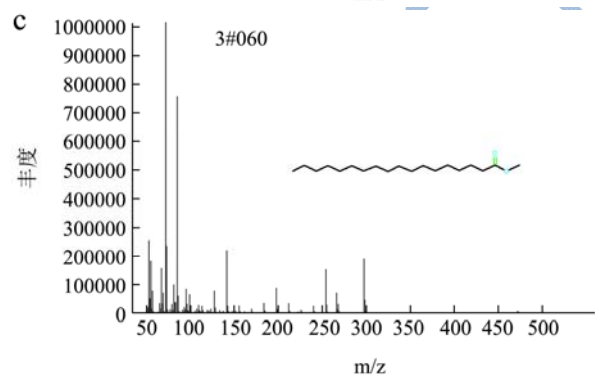
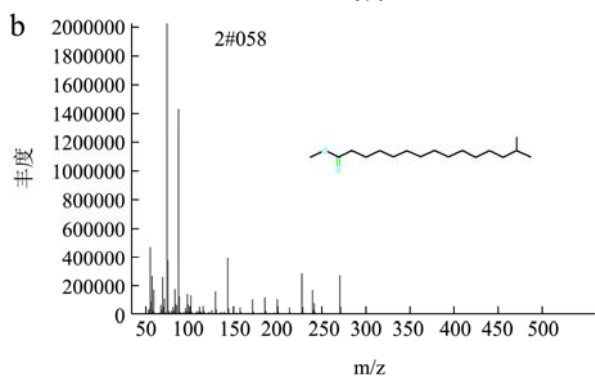
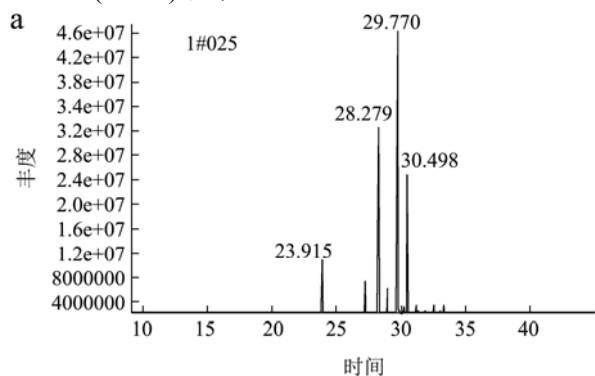
| 品种  | C <sub>16:0</sub> /% | C <sub>16:1</sub> /% | C <sub>18:0</sub> /% | C <sub>18:1</sub> /% | C <sub>18:2</sub> /% | C <sub>18:3</sub> /% | C <sub>20:0</sub> /% | C <sub>20:1</sub> /% |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1#  | 4.93                 | 0.62                 | 3.18                 | 26.64                | 44.72                | 14.07                | 0.75                 | 1.24                 |
| 2#  | 5.31                 | 0.65                 | 2.39                 | 25.06                | 45.66                | 14.91                | 0.57                 | 1.36                 |
| 3#  | 5.20                 | 0.63                 | 2.60                 | 26.72                | 44.50                | 13.98                | 0.59                 | 1.51                 |
| 4#  | 5.27                 | 0.73                 | 2.02                 | 27.85                | 43.97                | 13.89                | 0.50                 | 1.48                 |
| 5#  | 5.15                 | 0.60                 | 2.36                 | 25.57                | 45.82                | 14.77                | 0.56                 | 1.24                 |
| 6#  | 5.08                 | 0.61                 | 2.30                 | 25.40                | 46.14                | 14.72                | 0.54                 | 1.23                 |
| 7#  | 4.81                 | 0.63                 | 3.03                 | 26.64                | 45.45                | 13.72                | 0.60                 | 1.31                 |
| 8#  | 5.18                 | 0.60                 | 2.88                 | 26.15                | 44.84                | 14.41                | 0.62                 | 1.27                 |
| 9#  | 5.31                 | 0.72                 | 2.09                 | 27.02                | 44.08                | 13.72                | 0.54                 | 1.47                 |
| 10# | 5.54                 | 0.68                 | 2.41                 | 28.68                | 43.20                | 13.68                | 0.59                 | 1.36                 |
| 品种  | C <sub>20:2</sub> /% | SFA/%                | MUFA/%               | PUFA%                | UFA/SFA              | MUFA/SFA             | PUFA/SFA             |                      |
| 1#  | 0.63                 | 8.86                 | 28.50                | 59.42                | 9.92                 | 3.22                 | 6.70                 |                      |
| 2#  | 0.72                 | 8.28                 | 27.06                | 61.29                | 10.67                | 3.27                 | 7.40                 |                      |
| 3#  | 0.82                 | 8.38                 | 28.85                | 59.30                | 10.51                | 3.44                 | 7.07                 |                      |
| 4#  | 0.73                 | 7.79                 | 30.07                | 58.58                | 11.38                | 3.86                 | 7.52                 |                      |
| 5#  | 0.60                 | 8.08                 | 27.41                | 61.14                | 10.96                | 3.39                 | 7.57                 |                      |
| 6#  | 0.62                 | 7.92                 | 27.23                | 61.48                | 11.21                | 3.44                 | 7.77                 |                      |
| 7#  | 0.61                 | 8.44                 | 28.57                | 59.77                | 10.47                | 3.39                 | 7.08                 |                      |
| 8#  | 0.69                 | 8.68                 | 28.01                | 59.93                | 10.13                | 3.23                 | 6.91                 |                      |
| 9#  | 0.80                 | 7.94                 | 29.20                | 59.35                | 11.15                | 3.68                 | 7.47                 |                      |
| 10# | 0.66                 | 8.54                 | 30.72                | 57.53                | 10.33                | 3.60                 | 6.74                 |                      |

### 2.3 不同品系松籽油脂肪酸组成及含量

#### 2.3.1 脂肪酸组成及含量

通过气相色谱法对不同种类松籽油的脂肪酸进行分析,分析谱图见图1,分析结果见表3。

由表3可知,不同品种松籽油脂肪酸含量略有差异。10种红松松籽油脂肪酸均以亚油酸含量最高,平均含量为44.84%,从43.203%(10#179)到46.135%(6#118)不等。



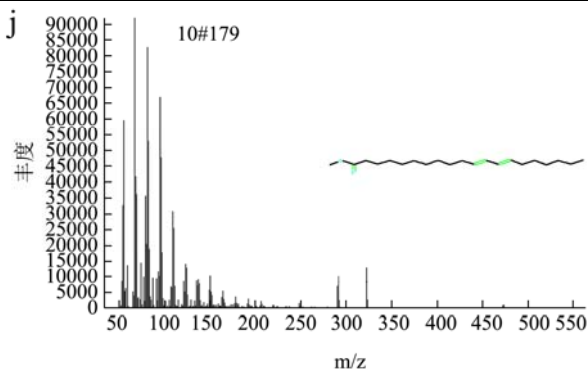


图1 松籽油脂肪酸成分气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of fatty acid in different *Pinus koraiensis* seed oil

与朱雪梅等<sup>[19]</sup>研究松籽油脂肪酸分布特征中亚油酸含量 46.29%相符。而榛子类坚果则以油酸含量最高,均含量 70%左右<sup>[23]</sup>。亚油酸作为人体必需脂肪酸,具有降低血脂、抗癌等功能<sup>[32,33]</sup>。松籽油富含的多种不饱和脂肪酸,使其在降血压、降胆固醇等方面具有重要作用,故而松籽油具有很高的营养价值。脂肪酸中油酸含量均在亚油酸含量的一半以上,平均含量为 26.57%,与亚油酸呈负相关,二者总含量超过 70%。其中饱和脂肪酸棕榈酸(C<sub>16:0</sub>)和硬脂酸(C<sub>18:0</sub>)均含量分别为 5.18%和 2.53%。十六碳烯酸(C<sub>16:1</sub>)和二十碳酸(C<sub>20:0</sub>)含量较少,从 0.59%(8#124)到 0.733%(4#066)、0.49%(4#066)到 0.754(1#025)不等。UFA/SFA、MUFA/SFA、PUFA/SFA 的均值分别为 10.67、3.45 和 7.22,多不饱和脂肪酸占有的比例最大,为单不饱和脂肪酸的 2.1 倍。

因高不饱和脂肪酸含量(90%)极易影响油脂氧化稳定性,根据脂肪酸氧化速率油酸:亚油酸:亚麻酸=1:10:20,亚油酸高于橄榄油(9.48%亚油酸)五倍更易氧化<sup>[34]</sup>。所以松籽油中天然的抗氧化物质对抑制氧化、延长货架期具有重要作用。

### 2.3.2 VE 分析

比色法测定 VE 含量。标准曲线为  $y=0.22882x+0.01624$ ,  $R^2=0.99907$ , 回归曲线在 0~4.0 μg/mL 范围内线性良好。

由表 4 可知,不同品种松籽油间的 α-VE 含量存在显著性差异( $p<0.05$ )。10 种松籽油 α-VE 含量在 23.07±1.94 μg/g~162.22±6.55 μg/g,平均值为 97.33 μg/g。其中 α-VE 含量>100 μg/g 的有 6 种(3#、6#、7#、8#、9#和 10#)。品种 1#、2#、4#、5#与 Margit Kornsteiner 等<sup>[35]</sup>对松籽油的 α-VE 含量研究值 2.20 mg/100 g~6.00 mg/100 g 一致,品种 3#、6#、7#、8#、9#、10#与朱雪梅等<sup>[19]</sup>α-VE 含量 15.01±1.22 mg/100 g 相符。SI 值用于衡量油脂氧化稳定性,可知氧化稳定性顺序为

5#<2#<4#<1#<3#<7#<6#<10#<8#<9#, 即 9#148 和 8#124 油脂氧化稳定性最好,可以储存的时间较长。结合 2.3.1 结果可知,油脂氧化稳定性与油脂中脂肪酸含量关系不明显,而与存在的抗氧化物质有关。

表 4 不同品种松籽油的 VE 分析

Table 4 VE analysis of different *Pinus koraiensis* seed oil

| 品种      | α-VE(μg/g)                | SI 稳定性指数                 |
|---------|---------------------------|--------------------------|
| 1# 025  | 52.56±4.37 <sup>f</sup>   | 5.30±0.44 <sup>f</sup>   |
| 2# 058  | 38.34±3.86 <sup>g</sup>   | 3.59±0.36 <sup>g</sup>   |
| 3# 060  | 104.42±5.62 <sup>e</sup>  | 9.93±0.53 <sup>e</sup>   |
| 4# 066  | 53.26±6.74 <sup>f</sup>   | 4.68±0.59 <sup>f</sup>   |
| 5# 117  | 23.07±1.94 <sup>h</sup>   | 2.10±0.18 <sup>h</sup>   |
| 6# 118  | 136.94±2.65 <sup>c</sup>  | 12.22±0.24 <sup>c</sup>  |
| 7# 119  | 124.34±3.56 <sup>d</sup>  | 11.88±0.34 <sup>d</sup>  |
| 8#124   | 146.26±5.42 <sup>b</sup>  | 14.43±0.53 <sup>b</sup>  |
| 9#148   | 162.22±6.55 <sup>a</sup>  | 14.55±0.59 <sup>a</sup>  |
| 10# 179 | 131.91±4.91 <sup>cd</sup> | 12.77±0.48 <sup>cd</sup> |

注: SI=α-VE 含量/(UFA/SFA); 同一列不同的小写字母(a-h)表示差异显著( $p<0.05$ )。

### 2.4 不同松籽油抗氧化能力比较

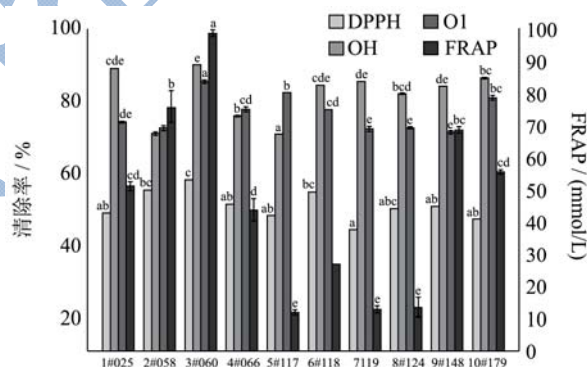


图 2 不同松籽油抗氧化能力

Fig.2 The antioxidant activities in different *Pinus koraiensis* seed oil

注: 图中同抗氧化指标小写字母不同表示差异显著( $p<0.05$ )。

10 种松籽油的抗氧化能力(DPPH、超氧阴离子、羟基自由基、FRAP 总还原能力)见图 2。其中 10 种松籽油整体的羟基自由基和超氧阴离子的清除能力较强,且 2#058、3#060、4#066、5#117 超氧阴离子%<羟基自由基%,平均清除率为 82.71%和 70.46%。DPPH 清除率均在 60%以下,不同品种之间差异甚微。与其他三个抗氧化指标相比,FRAP 总还原能力则因松籽油品种不同而存在显著差异( $p<0.05$ ),可用于区分 10 种松籽油的指标。2#058、3#060、9#148 和 10#179 的总还原能力远高于 5#117、6#118、7#119 和 8#124。

3#060、9#148 和 10#179 整体抗氧化能力最好，与表 4 中  $\alpha$ -VE 含量较多的 3#、6#、9#、和 10#相符，即松籽油抗氧化能力与 VE 含量及其他天然抗氧化物质相关。

### 2.5 脂肪酸含量与抗氧化活性的相关性

不同品种松籽油的脂肪酸含量与抗氧化活性存在复杂的正负相关性。由表 5 可知， $C_{18:2}$  与  $C_{18:3}$ 、 $C_{18:0}$  与 SFA、 $C_{18:1}$  与 MUFA、 $C_{18:2}$  与 MUFA、 $C_{18:2}$  与 PUFA、 $C_{18:3}$  与 PUFA、SI 与 VE 均存在极显著正相关。 $C_{18:1}$  与  $C_{18:2}$ 、 $C_{18:1}$  与  $C_{18:3}$ 、 $C_{18:3}$  与 MUFA、 $C_{18:0}$  与 UFA/SFA

存在极显著负相关 ( $p < 0.01$ )。

$C_{16:0}$  与  $C_{18:0}$ 、 $C_{18:0}$  与 MUFA/SFA、 $C_{18:0}$  与 PUFA/SFA 存在负相关。 $C_{18:1}$  与 MUFA/SFA、UFA/SFA 与 MUFA/SFA、SI 与 OH 存在正相关( $p < 0.05$ )。除此，OH 与  $C_{18:0}$ 、 $C_{18:1}$ 、SFA、FRAP、VE 和 SI 存在较弱的正相关；与  $C_{18:3}$ 、PUFA、UFA/SFA、PUFA/SFA 存在较弱的负相关。FRAP 与  $C_{16:0}$  存在较弱的正相关。VE、SI 与  $C_{18:3}$  存在较弱的负相关。不同松籽油油脂的氧化稳定性可以由 OH、FRAP、SI 衡量，即 OH、FRAP 值越大，VE 含量最多，SI 稳定系数越大，则 PUFA、UFA/SFA、PUFA/SFA 越小。

表 5 松籽油相关性分析

Table 5 Correlation analysis among different *Pinus koraiensis* seed oil

| 变量         | 出油率    | $C_{16:0}$ | $C_{18:0}$ | $C_{18:1}$ | $C_{18:2}$ | $C_{18:3}$ | SFA      | MUFA     | PUFA   |
|------------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|--------|
| $C_{16:0}$ | 0.188  |            |            |            |            |            |          |          |        |
| $C_{18:0}$ | -0.368 | -0.664*    |            |            |            |            |          |          |        |
| $C_{18:1}$ | 0.280  | 0.406      | -0.129     |            |            |            |          |          |        |
| $C_{18:2}$ | -0.307 | -0.587     | 0.180      | -0.927**   |            |            |          |          |        |
| $C_{18:3}$ | -0.084 | -0.055     | -0.093     | -0.866**   | 0.777**    |            |          |          |        |
| SFA        | -0.305 | -0.233     | 0.879**    | 0.085      | -0.142     | -0.147     |          |          |        |
| MUFA       | 0.293  | 0.438      | -0.188     | 0.995**    | 0.939**    | -0.87**    | 0.027    |          |        |
| PUFA       | -0.225 | -0.387     | 0.001      | -0.978**   | 0.955**    | 0.873**    | -0.239   | -0.975** |        |
| UFA/SFA    | 0.329  | 0.222      | -0.874**   | -0.077     | 0.140      | 0.142      | -0.999** | -0.021   | 0.234  |
| MUFA/SFA   | 0.455  | 0.467      | -0.760*    | 0.649*     | -0.571     | -0.518     | -0.699*  | 0.695*   | -0.526 |
| PUFA/SFA   | 0.177  | 0.031      | -0.722*    | -0.462     | 0.501      | 0.473      | -0.920** | -0.413   | 0.599  |
| OH         | -0.369 | -0.227     | 0.460      | 0.416      | -0.374     | -0.624     | 0.462    | 0.392    | -0.479 |
| DPPH       | -0.175 | 0.266      | -0.366     | -0.345     | 0.148      | 0.391      | -0.297   | -0.283   | 0.300  |
| FRAP       | 0.076  | 0.479      | -0.212     | 0.263      | -0.493     | -0.266     | 0.054    | 0.326    | -0.357 |
| $O^{2-}$   | -0.208 | 0.27       | -0.229     | 0.203      | -0.141     | 0.026      | -0.129   | 0.201    | -0.167 |
| VE         | -0.446 | 0.097      | 0.016      | 0.278      | -0.278     | -0.450     | 0.05     | 0.271    | -0.273 |
| SI         | -0.474 | 0.089      | 0.087      | 0.293      | -0.296     | -0.459     | 0.133    | 0.281    | -0.301 |

| 变量         | UFA/SFA | MUFA/SFA | PUFA/SFA | OH | DPPH | FRAP | $O^{2-}$ | VE |
|------------|---------|----------|----------|----|------|------|----------|----|
| $C_{16:0}$ |         |          |          |    |      |      |          |    |
| $C_{18:0}$ |         |          |          |    |      |      |          |    |
| $C_{18:1}$ |         |          |          |    |      |      |          |    |
| $C_{18:2}$ |         |          |          |    |      |      |          |    |
| $C_{18:3}$ |         |          |          |    |      |      |          |    |
| SFA        |         |          |          |    |      |      |          |    |
| MUFA       |         |          |          |    |      |      |          |    |
| PUFA       |         |          |          |    |      |      |          |    |
| UFA/SFA    |         |          |          |    |      |      |          |    |
| MUFA/SFA   | 0.704*  |          |          |    |      |      |          |    |
| PUFA/SFA   | 0.919** | 0.366    |          |    |      |      |          |    |
| OH         | -0.457  | -0.055   | -0.567   |    |      |      |          |    |

接上页

|                 |        |       |        |        |        |        |        |         |
|-----------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| DPPH            | 0.281  | 0.011 | 0.363  | -0.015 |        |        |        |         |
| FRAP            | -0.069 | 0.191 | -0.197 | 0.186  | 0.529  |        |        |         |
| O <sup>2-</sup> | 0.120  | 0.219 | 0.037  | 0.066  | 0.305  | 0.145  |        |         |
| VE              | -0.054 | 0.147 | -0.152 | 0.624  | -0.064 | -0.082 | -0.242 |         |
| SI              | -0.138 | 0.094 | -0.233 | 0.644* | -0.095 | -0.089 | -0.241 | 0.996** |

注: \* $p < 0.05$  (双侧), \*\* $p < 0.01$  (双侧)。

## 2.6 聚类主成分分析(CLU-PCA)

公因子方差中各个变量共同度较高 (均大于 0.77), 表明变量中大部分信息能被因子所提取, 说明因子分析结果有效, 可进行主成分分析。碎石图用来确定最优的主成分数目, 横坐标代表主成分数目, 纵坐标代表特征值。

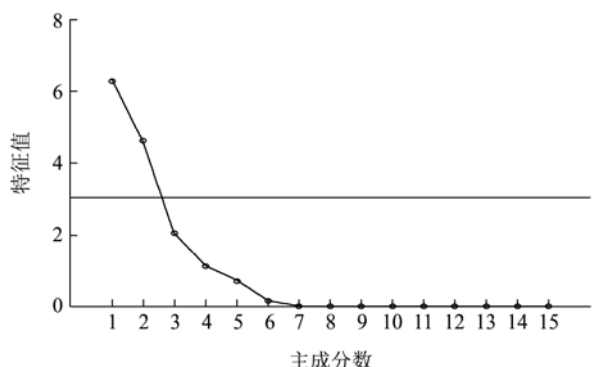


图3 碎石图

Fig.3 Screen plot of PCA (principal component analysis)

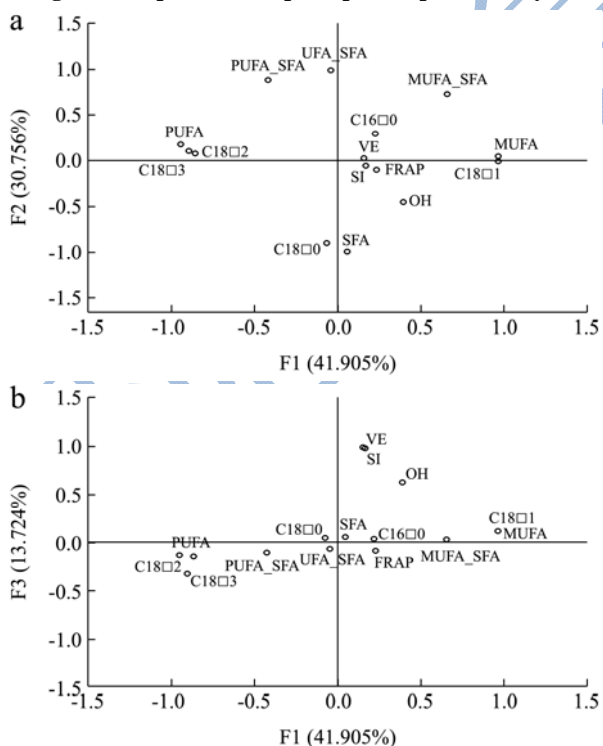


图4 主成分散点图

Fig.4 Scatter diagram of PCA (principal component analysis)

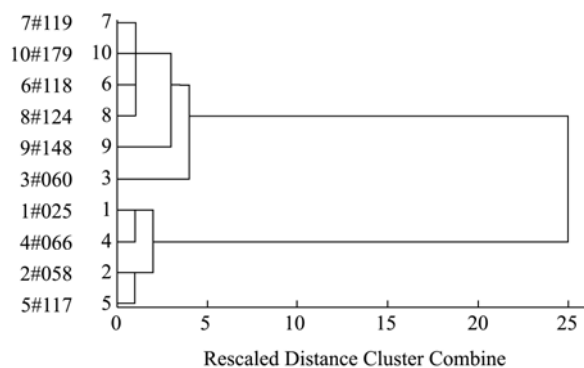


图5 聚类分析

Fig.5 Cluster analysis

主成分特征值的连线陡峭部分即为应取的主成分数目。由碎石图和 Total Variance Explained 分析可知, 前 3 个因子的特征值  $\lambda > 1$ , 连线较为陡峭, 且累计方差贡献率占 86.39%, 即前 3 个主成分对解释变量的贡献最大。

变量在主成分中得分的绝对值越大就表明其特征性越显著。主成分的载荷矩阵旋转之后载荷系数更接近 1 或者更接近 0, 这样得到的主成分能够更好的解释和命名变量。由图和表可知, 前 3 个主成分累计得分为 86.39% (>80%), 代表 10 种松籽油脂肪酸 86.39% 的信息。其中, 第一主成分  $F_1$  贡献率最高为 41.905%, 在变量  $C_{18:1}$ 、 $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 、MUFA、PUFA 具有较高的载荷系数。

其中  $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 、PUFA 在  $F_1$  上呈负向分布,  $C_{18:1}$  和 MUFA 呈正向分布, 即在  $F_1$  坐标正向越大,  $C_{18:1}$ 、PUFA 最大,  $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 、PUFA 越小, 则  $F_1$  代表饱和脂肪酸因子;  $F_2$  贡献率为 30.76%, 变量  $C_{18:0}$ 、SFA 呈负相分布, UFA/SFA、MUFA/SFA 和 PUFA/SFA 呈正向分布, 则  $F_2$  代表碳 18 饱和脂肪酸因子;  $F_3$  贡献率为 13.724%, 变量 VE、SI 和 OH 呈正向分布, 则  $F_3$  代表抗氧化稳定性因子。

在 SPSS 21.0 中根据 10 种松籽油中脂肪酸的含量、主成分的特征值和载荷值绘制出其主成分散点图<sup>[36]</sup>。以  $F_1$  为横坐标,  $F_2$ 、 $F_3$  主成分值为纵坐标。根据散点图中点与点之间的距离代表特征差异程度。

用主成分  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  作为变量通过聚类分析得到 3 类: 一类是 1#025、2#058、4#066 和 5#117 (抗氧化



活性弱于二、三类); 二类是 6#118、7#119、8#124、10#179; 三类是 3#060、9#148。同一类群松籽油的脂

表 6 各主成分的特征值和方差贡献率

Table 6 The characteristic value and variance contribution rate of each principal component

| 成分             | 初始特征值 |         |           | 提取平方和载入 |         |           | 旋转平方和载入 |         |           |
|----------------|-------|---------|-----------|---------|---------|-----------|---------|---------|-----------|
|                | 方差特征值 | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% | 方差特征值   | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% | 方差特征值   | 方差贡献率/% | 累计方差贡献率/% |
| F <sub>1</sub> | 6.286 | 41.905  | 41.905    | 6.286   | 41.905  | 41.905    | 5.237   | 34.914  | 34.914    |
| F <sub>2</sub> | 4.613 | 30.756  | 72.662    | 4.613   | 30.756  | 72.662    | 4.464   | 29.758  | 64.672    |
| F <sub>3</sub> | 2.059 | 13.724  | 86.385    | 2.059   | 13.724  | 86.385    | 2.512   | 16.745  | 81.417    |
| F <sub>4</sub> | 1.132 | 7.547   | 93.932    |         |         |           |         |         |           |
| F <sub>5</sub> | 0.711 | 4.743   | 98.676    |         |         |           |         |         |           |
| F <sub>6</sub> | 0.155 | 1.035   | 99.710    |         |         |           |         |         |           |
| F <sub>7</sub> | 0.030 | 0.199   | 99.909    |         |         |           |         |         |           |
| F <sub>8</sub> | 0.012 | 0.078   | 99.987    |         |         |           |         |         |           |
| F <sub>9</sub> | 0.002 | 0.013   | 100.000   |         |         |           |         |         |           |

注: 提取方法为主成分分析, 已提取 3 个主成分。

表 7 主成分分析旋转矩阵

Table 7 Rotated component matrix of PCA (principal component analysis)

| 变量                | 主成分            |                |                |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | F <sub>1</sub> | F <sub>2</sub> | F <sub>3</sub> |
| C <sub>18:1</sub> | 0.967          | -0.011         | 0.126          |
| MUFA              | 0.966          | 0.042          | 0.119          |
| PUFA              | -0.945         | 0.173          | -0.128         |
| C <sub>18:3</sub> | -0.898         | 0.105          | -0.318         |
| C <sub>18:2</sub> | -0.860         | 0.074          | -0.142         |
| UFA/SFA           | -0.041         | 0.990          | 0.058          |
| SFA               | 0.051          | -0.990         | -0.064         |
| C <sub>18:0</sub> | -0.069         | -0.901         | 0.048          |
| PUFA/SFA          | -0.420         | 0.886          | -0.100         |
| MUFA/SFA          | 0.659          | 0.739          | 0.031          |
| $\alpha$ -VE      | 0.155          | 0.023          | 0.983          |
| SI                | 0.166          | -0.058         | 0.976          |
| OH                | 0.394          | -0.454         | 0.629          |
| C <sub>16:0</sub> | 0.223          | 0.300          | 0.040          |
| FRAP              | 0.233          | -0.104         | -0.086         |

注: 提取方法, 主成份; 旋转法, 具有 Kaiser 标准化的正交旋转法; a. 旋转在 5 次迭代后收敛。

### 3 结论

10 种松籽油均具有较高的出油率和抗氧化活性, 且松籽油中富含丰富的亚油酸等不饱和脂肪酸。通过对 10 种松籽油的脂肪酸和抗氧化稳定性研究可知: 同一类群松籽油的脂肪酸组成、含油量以及抗氧化活性具有相似性。依据主成分分析和聚类分析将 10 种松籽油分成 3 个类群: 一类是 1#025、2#058、4#066 和

5#117; 二类是 6#118、7#119、8#124、10#179; 三类是 3#060、9#148。

### 参考文献

[1] 黄雨洋,王振宇.红松树皮多酚的提取工艺及其抗氧化活性的研究[J].食品工业科技,2014,35(6):171-180  
HUANG Yu-yang, WANG Zhen-yu. Study on extraction of polyphenols of red pine bark and their antioxidant activity [J].

- Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(6): 171-180
- [2] 冯彦博,白凤翎.松仁的营养价值及其深加工[J].食品研究与开发,2003,24(4):86-87  
FENG Yan-bo, BAI Feng-ling. The nutritional value and its processing in pine nuts [J]. Food Research and Development, 2003, 24(4): 86-87
- [3] 马文君,齐宝坤,王晶,等.不同方式提取松籽油理化性质及微波加热对其品质影响的研究[J].中国食物与营养,2015, 21(3):50-54  
MA Wen-jun, QI Bao-kun, WANG Jing, et al. The physicochemical properties and microwave were extracted in different ways study on the effect of heating on its quality [J]. Food and Nutrition in China, 2015, 21(3): 50-54
- [4] 李哲敏.松子仁的营养保健功能[J].农牧产品开发,2001,7 (7):23-24  
LI Zhe-min. The nutrition and health function of pine nuts [J]. Agriculture Productions Development, 2001, 7(7): 23-24
- [5] Cesarettin A, Ebru P. Fat-soluble bioactives in nuts [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113(8): 943-949
- [6] Lee J W, Lee K W, Lee S W, et al. Selective increase in pinolenic acid(all-cis-5, 9, 12-18:3)in Korean pine nut oil by crystallization and its effect on LDL-receptor activity [J]. Lipids, 2004, 39(4): 383-387
- [7] Ferramosca A, Savy V, Einerhand A W C, et al. Pinus koraiensis seed oil (PinnoThin™) supplementation reduces body weight gain and lipid concentration in liver and plasma of mice [J]. Journal of Animal and Feed Science, 2008, 17(4): 621-630
- [8] CHEN Szu-jung, HSU Chih-ping, LI Chi-wei, et al. Pinolenic acid inhibits human breast cancer MDA-MB-231 cell metastasis in vitro [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1708-1715
- [9] FAO(2015). Seeds, fruits and cones. Chapter 8. In Food and Agriculture Organization of the United Nations. <<http://www.fao.org/docrep/x0453e/x0453e12.htm>> Accessed 05.10.15
- [10] CHEN Xiao-qiang, ZHANG Ying, WANG Zheng-yu, et al. In vivo antioxidant activity of *Pinus koraiensis* nut oil obtained by optimised supercritical carbon dioxide extraction [J]. Natural Product Research, 2011, 25(19): 1807-1816
- [11] Zadernowski R, Naczek M, Czaplicki S. Chemical composition of *Pinus sibirica* nut oils [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111(7): 698-704
- [12] Ryan E, Galvin K, O' Connor T P, et al. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of brazil, pecan, pine, pistachio and cashew nuts [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2006, 57(3-4): 219-228
- [13] Acheampong A, Leveque N, Tchapl A, et al. Simple complementary liquid chromatography and mass spectrometry approaches for the characterization of triacylglycerols in *Pinus koraiensis* seed oil [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(31): 5087-5100
- [14] 包怡红,郭阳.超声波辅助水酶法提取松籽油的工艺及氧化稳定性研究[J].食品科学,2016,37(22):60-64  
BAO Yi-hong, GUO Yang. Optimization of ultrasonic-assisted aqueous enzymatic extraction of pine nut oil and its oxidative stability [J]. Food Science, 2016, 37(22): 60-64
- [15] 李佳军,吴桐,吴国锋,等.松籽调和油配方及脂肪酸成分分析[J].黑龙江大学学报,2014,5(4):48-51  
LI Jia-jun, WU Tong, WU Guo-feng, et al. Determine the composition of the pine nut blend oil and analyse its fatty acid composition [J]. Journal of Engineering of Heilongjiang University, 2014, 5(4): 48-51
- [16] 郭阳,包怡红,赵楠.复凝聚法制备松籽油微胶囊工艺优化及其氧化稳定性分析[J].食品科学,2016,38(18):229-236  
GUO Yang, BAO Yi-hong, ZHAO Nan. Preparation and oxidative stability of microcapsules containing pine nut oil by complex coacervation [J]. Food Science, 2016, 38(18): 229-236
- [17] 李婉莹.松籽油的精制及在化妆品中的应用[D].长春:吉林农业大学,2016  
LI Wan-ying. The refining of pine seed oil and its application in cosmetics [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2016
- [18] 刘静波,吴丽英,董红竹,等.长白山红松籽油对小鼠血清及肝脏、肾脏脂质的影响[J].食品科学,2014,35(23):257-261  
LIU Jing-bo, WU Li-ying, DONG Hong-zhu, et al. GC-MS analysis of aliphatic acid extracted from red pine seeds using cold pressing technology [J]. Food Science, 2014, 35(23): 257-261
- [19] 朱雪梅,阮霞,胡蒋宁,等.松籽油脂肪酸组成及分布特征分析[J].食品工业科技,2012,10(33):65-68  
ZHU Xue-mei, RUAN Xia, HU Jiang-ning, et al. Characteristics of positional fatty acid composition and distribution in *Pinus koraiensis* seed oil [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 10(33): 65-68
- [20] Hanna C Z, Vito V, Federica P, et al. Determination of lipid and phenolic fraction in two hazelnut(*Corylus avellana* L.) cultivars grown in Poland [J]. Food Chemistry, 2015, 168(7):

- 615-622
- [21] 韩克杰, 刑世岩, 王利, 等. 欧榛脂肪及脂肪酸成分分析及评价[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(4): 234-236  
HAN Ke-jie, XING Shi-yan, WANG Li, et al. Analysis and evaluation of the components of eu hazel fat and fatty acids [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2008, 23(4): 234-236
- [22] 胡滨, 陈一资, 杨勇, 等. 响应面法优化微波辅助提取松籽油的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 1(31): 52-59  
HU Bin, CHEN Yi-zi, YANG Yong, et al. The response surface method optimized microwave assisted extraction of seed oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(1): 52-59
- [23] 邓娜, 杨凯, 赵玉红. 8 种抗寒平欧杂种榛油脂成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(12): 144-148  
DENG Na, YANG Kai, ZHAO Yu-hong. Oil component analysis of 8 Flat-European hybrid hazelnuts (*Corylus heterophylla* Fisch. × *Corylus acellana* L.) and comparison of varieties [J]. Food Science, 2017, 38(12): 144-148
- [24] Emira N, Snoussi M, Eulogio V, et al. Chemical composition, antioxidant and antifungal potential of *Melaleuca alternifolia* (Tea Tree) and *Eucalyptus globulus* essential oils against oral *Candida* species [J]. Journal of Medicinal Plant Research, 2011, 5: 4147-4156
- [25] Tsantili E, Konstantinidis K, Christopoulos M V, et al. Total phenolics and flavonoids and total antioxidant capacity in pistachio (*Pistachis vera* L.) nuts in relation to cultivars and storage conditions [J]. Scientia Horticulturae, 2011, 129(4): 694-701
- [26] 孟阿会. 核桃油成分及抗氧化性质研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012  
MENG A-hui. Study on components and antioxidative function of walnut oil [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2012
- [27] 周凤娟, 苏朋, 孔翠萍, 等. 核桃油体外清除自由基活性的研究[J]. 中国油脂, 2007, 32(7): 32-33  
ZHOU Feng-juan, SU Peng, KONG Cui-ping, et al. Scavenging activity of walnut oil on free radical [J]. China Oils and Fats, 2007, 32(7): 32-33
- [28] GB/T 5530-2005/ISO 660: 1996 《动植物油脂 酸值和酸度测定》
- [29] GB/T 5532-2008/ISO 3961: 1996 《动植物油脂 碘值的测定》
- [30] GB/T 5538-2005/ISO 3960: 2001 《动植物油脂 过氧化值的测定》
- [31] H Miraliakbari, F Shahidi. Antioxidant activity of minor components of tree nut oils [J]. Food Chemistry, 2008, 111: 421-427
- [32] 王振宇, 陈小强. 红松籽油调节血脂作用研究[J]. 特产研究, 2004, 26(1): 7-10  
WANG Zhen-yu, CHEN Xiao-qiang. Study on the regulation of blood lipid in red pine seed oil [J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 2004, 26(1): 7-10
- [33] Tanaka T, Takimoto T, Morishige J, et al. Non-methylene-interrupted polyunsaturated fatty acids: effective substitute for arachidonate of phosphatidylinositol [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1999, 264(3): 683-688
- [34] LIN Chun, Owen S M, Penuelas J. Volatile organic compounds in the roots and rhizosphere of *Pinus* spp [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(4): 951-960
- [35] Kornsteiner M, Wagner K H, Elmadfa I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types [J]. Food Chemistry, 2006, 98: 381-387
- [36] Kim N S, Lee J H, Han K M, et al. Discrimination of commercial cheeses from fatty acid profiles and phytosterol contents obtained by GC and PCA [J]. Food Chemistry, 2014, 143(15): 40-47