

基于感官检验和气相色谱-离子迁移谱法分析食用油脂加工厂污水处理过程的挥发性物质

刘春梅, 李 思, 施钟富, 郑绣蓓, 刘昌树

(佳格食品(厦门)有限公司, 福建 厦门 361009)

摘要:为高效鉴定食用油脂加工厂污水处理过程的气味组成,采用感官检验以臭阈值量化不同处理工序污水的臭味浓度,并采用气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)对其挥发性化合物进行分析,并对鉴定出的挥发性化合物进行指纹图谱和主成分分析。结果表明:污水经过处理臭阈值明显降低;GC-IMS鉴定出43种化合物,基本均为含氧有机物,包括酮类、醇类、醛类、酯类、酸类及其他类;总体上各处理工序污水挥发性物质总数和臭阈值的变化规律一致;各处理工序挥发性化合物存在一定差异。综上,GC-IMS是分析食用油脂加工厂污水处理过程气味变化的有效方法。

关键词:食用油脂;污水处理;气相色谱-离子迁移谱;挥发性化合物;臭阈值

中图分类号:TQ647;TS228

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2023)04-0143-06

Analysis of volatile compounds in wastewater treatment process in edible oil plant based on sensory examination and GC-IMS

LIU Chunmei, LI Si, SHI Zhongfu, ZHENG Xiuqian, LIU Changshu

(Standard Food (Xiamen) Co., Ltd., Xiamen 361009, Fujian, China)

Abstract: In order to effectively identify odorants in wastewater treatment process in edible oil plant, the odor concentration of wastewater from different treatment processes was quantified by the threshold odor number (TON) through sensory examination, and the volatile organic compounds (VOCs) were identified using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and analysed by fingerprint plot and principal component analysis. The results showed that the TON of wastewater was significantly reduced after treatment. Forty-three compounds were identified by GC-IMS, all of which were basically oxygen-containing organic compounds including ketones, alcohols, aldehydes, esters, acids and others. The change rule of TON of wastewater was overall consistent with volatile compounds among the treatment processes. There was a variation in VOCs' overall composition among the treatment processes. In conclusion, the GC-IMS technique is an efficient method for analyzing the odor variation of wastewater treatment in edible oil plant.

Key words: edible oil; wastewater treatment; gas chromatography-ion mobility spectrometry; volatile compound; threshold odor number

食用油脂加工厂在生产过程中会产生大量富含有机物的污水,需进行处理后再排放,污水处理过程产生的异味大,因此有效减少或消除异味是食用油脂加工厂亟需解决的问题。食用油脂加工厂的污水

相较于城市污水含有更多的脂类有机物,处理工艺也有所差别,产生的异味也不尽相同。为开发食用油脂加工厂污水气味控制技术,建立污水处理的气味排放特征是充分必要的。气味检测方法有感官测定法和仪器检测法,GB/T 14675—1993《空气质量恶臭的测定 三点比较式臭袋法》是测量恶臭源排放的气体,此法操作复杂,需要标准品、气袋和特定的装备。目前,还没有对污水气味感官评价的国家标准,同时污水的异味浓度太高评价人员难以忍受,导

收稿日期:2022-11-09;修回日期:2022-11-22

作者简介:刘春梅(1989),女,研究员,硕士,主要从事油脂分析检测工作(E-mail)lxm3495@163.com。

通信作者:刘昌树,博士(E-mail)TristanLiu@sfworldwide.com.cn。

致难以量化异味程度及描述特征,无法确定产生异味的因素,因此其检测多以仪器检测为主,主要有气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)等^[1]。GC-MS以灵敏度高、检测限低、定性准确等优点,成为污水处理过程中气体、污泥、污水的挥发性物质检测常用的方法^[2-5]。GC-IMS是近年发展起来的一种用于检测挥发性物质的方法,也被用于污水的挥发性物质检测^[6-7],其融合了气相色谱高效的分离性能和离子迁移谱响应速度快、高灵敏度的优势^[8],与GC-MS相比,GC-IMS无需抽真空,可以在常压条件下进行检测分析,并能对异构体进行分离,操作简单^[9]。

本研究采用感官检验建立食用油脂加工厂污水臭阈值的测定方法,以系统性的稀释方式建立人员可描述异味程度,该方法无需标准品且操作简单。同时使用GC-IMS对污水处理站各处理工序污水进行检测,鉴定挥发性化合物组成,以期减少或消除食用油脂加工厂污水异味提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

水样,取自某食用油脂加工厂,污水处理流程如图1所示,设置8个取样点,分别是事故池、酸化调节池、初沉池、气浮槽、厌氧池、好氧池1、好氧池2、二沉池;N-酮C4~C9,国药集团化学试剂公司;蒸馏水。

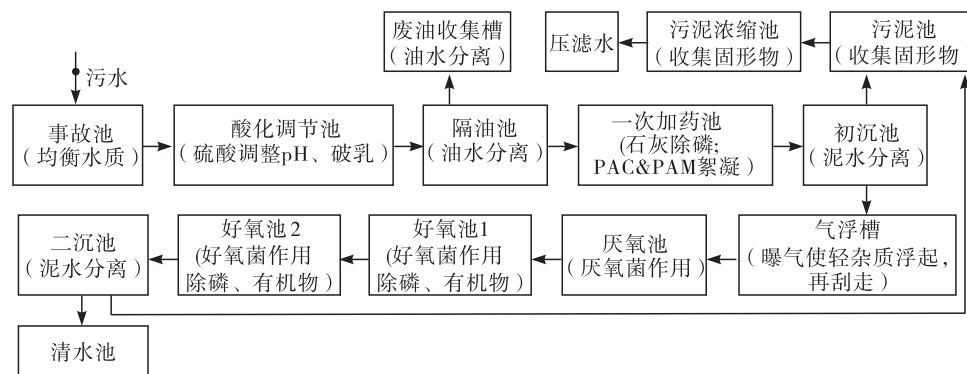


图1 污水处理流程

1.1.2 仪器与设备

FlavourSpec 1H1-00053型气相色谱-离子迁移谱,德国GAS公司;CTC Combi PAL自动顶空进样装置;HWS-12电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 污水臭阈值的测定

参照文献[10]采用感官检验法测定样品臭阈值。臭阈值是指将样品用蒸馏水进行系列稀释,评价人员仍能闻到的最高稀释比率,用初嗅数表示。评价人员经过测试方法培训和敏感度测试,符合参与评价臭阈值的基本要求,至少5人参加。感官检验在安静整洁的实验室内进行,评价小组人员对各个取样点的系列稀释水样进行嗅闻。臭阈值检验结果为评价小组人员所得臭阈值的几何平均值。

臭阈值初步测定(近似范围的测定):取样品200、50、12.5、3.1 mL,置于含适量蒸馏水的锥形瓶中,使瓶中体积均为200 mL。另取200 mL蒸馏水作为对比,加盖在恒温水浴锅中加热至60℃。取出锥形瓶摇匀,从最高稀释倍数嗅闻,若此稀释倍数仍可闻到味道,则取20 mL原水样,再用蒸馏水稀释至200 mL,重复上述处

理步骤。若最高稀释倍数闻不出味道,则依次嗅闻低浓度,直至闻到味道为止,即得到臭阈值的近似范围。

臭阈值测定:以臭阈值初步测定结果为基准,将原水样稀释10倍后,再分别取200、100、50 mL,100、50、25 mL,50、25、12.5 mL,25、12.5、6.3 mL,12.5、6.3、3.1 mL水样配制一系列稀释水样(配制方法与臭阈值初步测定)。在该系列水样中应在预估的初嗅数样品附近穿插1个或数个空白样品,避免放置相同的空白对照穿插次序。稀释好的水样加盖在恒温水浴锅中加热至60℃。取出锥形瓶摇匀,由低浓度水样开始,依次检验每个样品并与蒸馏水比较,直至可以明确闻到臭阈值。记录有嗅觉反应时的稀释倍数,臭阈值(Y)按公式(1)计算。

$$Y = v/v_1 \times n \quad (1)$$

式中: v 为样品稀释后的总体积,200 mL; v_1 为初嗅闻点对应所含水样体积,mL; n 为原水样稀释倍数。

1.2.2 GC-IMS分析

参照Gao等^[6]的方法并作适当调整。取1 mL水样于20 mL顶空瓶中,65℃加热孵化15 min,进样量300 μL,进样温度80℃。

GC-IMS 条件:FS-SE-54-CB 色谱柱(15 m × 0.53 mm × 0.5 μm);柱温 40 °C;载气为高纯氮气;载气流速程序为初始 2 mL/min,保持 2 min 后,在 10 min 内增至 20 mL/min,15 min 内增至 80 mL/min,40 min 内增至 150 mL/min;漂移管温度 60 °C;漂移气为高纯氮气,流速 150 mL/min。

采用 LAV(Laboratory Analytical Viewer,G. A. S Inc,德国)软件查看分析图谱;采用 GC-IMS Library Search(G. A. S Inc,德国)分析软件进行定性,根据每种挥发性物质保留时间(t_R)和离子迁移时间(t_D),使用 N-酮 C4~C9 外标计算每种化合物保留指数(Retention Index,RI),与 GC-IMS 内置 NIST 数据库和 IMS 数据库进行定性比对分析。

1.2.3 数据处理

使用 Origin 8.5 进行图表绘制,使用 IBM SPSS Statistics 22 进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 臭阈值与污水处理过程的关系

各处理工序污水的臭阈值见表 1。由表 1 可知,事故池和酸化调节池的臭阈值最大,均为 80 000。事故池集合油脂加工过程产生的所有污水,包括油脂碱炼工序的水洗水、脱臭工序的冷凝水、车间洗涤水等,这些污水中含有油脂等有机物;酸化调节池通过加酸,使污水中混合的油脂破乳。这 2 个工序中有机物浓度高^[11],恶臭较为严重,从而表现出较高的臭阈值。

相比事故池和酸化调节池,初沉池(16 000)和气浮槽(1 600)的臭阈值均有所下降。通过酸化调节池加酸破乳后的污水在隔油池中油水分离以除去油脂,再在加药池加石灰和絮凝剂以除磷和絮凝,经

过初沉池沉降污泥颗粒移除有机固形物,气浮槽中曝气使一些轻杂质浮起,再刮除浮物除去部分杂质,可有效降低化学需氧量^[12],故初沉池和气浮槽的臭阈值下降。因此,通过除油、除磷和絮凝、刮除浮物的处理,可有效地移除有机物,使污水的臭阈值降低。

厌氧池污水的臭阈值增加到 16 000,这可能是因为在厌氧微生物代谢产生新的臭味物质。污水在厌氧环境时,有机化合物在微生物的作用下会发生降解,产生挥发性有机化合物及硫化氢等具有异味的分子^[13],故厌氧池臭阈值增加。好氧池是厌氧池的后续处理单元,先经过好氧池 1 再到好氧池 2,随着好氧菌作用时间的延长,污水的臭阈值也随之降低,分别为 3 100 和 1 600。污水经过好氧池的作用,会降低其臭味^[14]。污水经好氧池处理后流入二沉池进行泥水分离,其臭阈值为 8 000,有所增加,可能是因为在厌氧条件下微生物代谢产生异味物质^[15]。

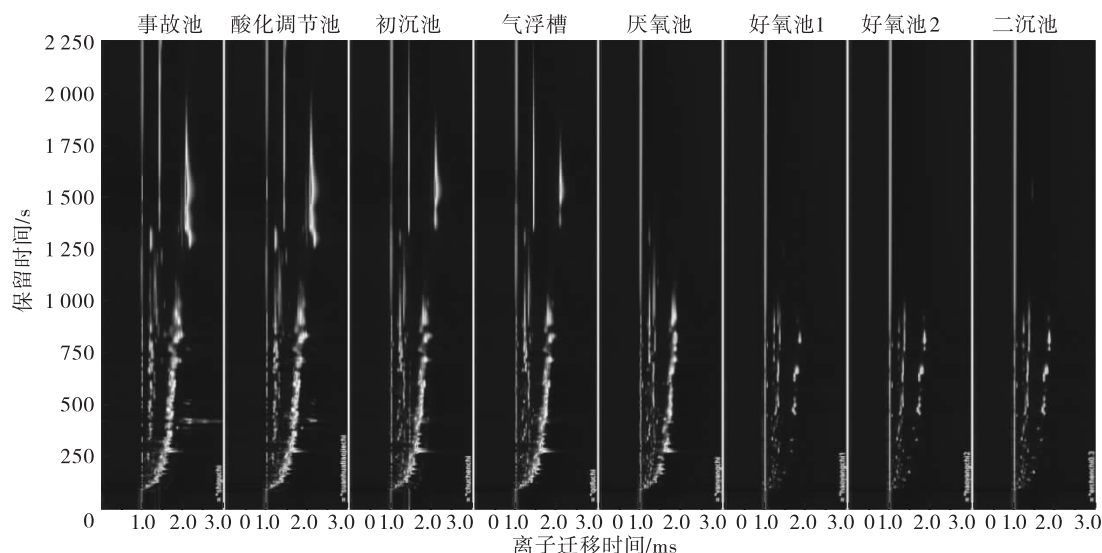
表 1 各处理工序污水的臭阈值

处理工序	臭阈值
事故池	80 000
酸化调节池	80 000
初沉池	16 000
气浮槽	1 600
厌氧池	16 000
好氧池 1	3 100
好氧池 2	1 600
二沉池	8 000

2.2 污水挥发性化合物特征

2.2.1 污水挥发性化合物的 GC-IMS 二维图谱

利用 GC-IMS 技术对 8 个污水处理工序的挥发性物质进行分析鉴定,其二维谱图如图 2 所示。



注:经归一化处理,离子迁移时间 1.0 ms 处竖线为反应离子峰

图 2 各处理工序污水挥发性化合物的 GC-IMS 二维图谱

由图 2 可知,挥发性化合物多集中于保留时间 100~2 000 s 和离子迁移时间 1.0~2.0 ms,随着污水处理工序的进行,挥发性化合物明显减少,特别是在污水经过厌氧池处理后,保留时间 1 000~2 000 s 的物质信号消失,100~1 000 s 内物质的信号减弱,表明这些挥发性化合物被厌氧菌吸收或降解。

2.2.2 污水挥发性化合物的组成

从事故池至二沉池 8 个污水处理工序的污水共测得 84 种挥发性化合物,其中 43 种可于数据库中被识别,如表 2 所示。

表 2 污水中被识别的挥发性化合物

化合物	CAS 号	RI	t_R/s	t_D/ms
酮类				
2-己酮	591-78-6	780.8	211.888	1.188
2-戊酮	107-87-9	668.0	153.101	1.121
苯乙酮	98-86-2	1 081.2	679.362	1.187
2-丁酮	78-93-3	574.0	123.764	1.240
2-庚酮	110-43-0	897.2	318.611	1.634
4-甲基-2-戊酮	108-10-1	738.6	186.004	1.460
3-羟基-2-丁酮	513-86-0	726.8	179.687	1.335
2,3-丁二酮	431-03-8	612.2	134.088	1.172
丙酮	67-64-1	674.4	155.653	1.366
3-辛酮	106-68-3	982.6	446.568	1.306
6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	983.5	448.132	1.170
1-辛烯-3-酮	4312-99-6	1 001.8	483.433	1.269
2,3-戊二酮	600-14-6	692.2	163.117	1.218
醇类				
顺式-3-辛烯醇	20125-84-2	1 068.2	641.772	1.727
2-茨醇	507-70-0	1 138.8	875.301	1.209
顺式-3-壬烯醇	10340-23-5	1 133.2	854.003	1.850
2-甲基-1-戊醇	105-30-6	851.9	269.709	1.285
1-己醇	111-27-3	878.8	297.445	1.322
异戊醇	123-51-3	714.5	173.472	1.248
3-辛醇	20296-29-1	1 068.2	641.772	1.727
芳樟醇	78-70-6	1 055.6	607.483	1.698
正戊醇	71-41-0	768.4	203.742	1.254
丁醇	71-36-3	714.5	173.472	1.248
醛类				
正己醛	66-25-1	790.9	218.946	1.566
2,4-庚二烯醛	5910-85-0	1 002.9	485.718	1.189
(E,E)-2,4-辛二烯醛	30361-28-5	1 104.8	753.659	1.251
戊醛	110-62-3	651.7	146.990	1.181
(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	1 104.8	753.659	1.251
(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	1 054.7	605.297	1.816
异丁醛	78-84-2	590.8	128.062	1.289

续表 2

化合物	CAS 号	RI	t_R/s	t_D/ms
丁醛	123-72-8	590.8	128.062	1.289
(E)-2-己醛	4050-45-7	845.5	263.630	1.506
(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	957.7	403.503	1.667
酯类				
乙酸龙脑酯	5655-61-8	1 233.0	1 325.314	2.185
乙酸乙酯	141-78-6	594.7	129.124	1.335
2-甲基丙酸乙酯	97-62-1	963.6	413.316	1.199
乙酸甲酯	79-20-9	536.1	115.270	1.190
苯甲酸甲酯	93-58-3	1 098.3	732.331	1.209
酸类				
己酸	142-62-1	1 031.7	548.350	1.307
异丁酸	79-31-2	802.2	227.198	1.153
异戊酸	503-74-2	817.5	239.192	1.224
其他				
α -蒎烯	80-56-8	930.7	362.480	1.212
2-甲基-3-巯基咪唑	28588-74-1	849.5	267.387	1.147

由表 2 可知,43 种挥发性化合物基本均为含氧的有机物,其中包含 13 种酮类、10 种醇类、10 种醛类、5 种酯类、3 种酸类及 2 种其他类。污水处理厂的污水多含有含硫化合物和含氮化合物^[1],在本研究中定性出一种含硫化合物(2-甲基-3-巯基咪唑),并未定性出含氮化合物。未被鉴定的 41 种挥发性化合物是否有含硫化合物和含氮化合物还需进一步研究,可以用 GC-MS 再进行鉴别。Gao 等^[6]研究发现,用 GC-IMS 检测生活污水处理厂污水样品的挥发性物质,主要是醇类、酸类、醛类和酮类,而用 GC-MS 能检测出含硫化合物、含氮化合物、卤化物等。

2.2.3 污水挥发性化合物与臭阈值的关系

为探究各处理工序污水的挥发性化合物与臭阈值的关系,将污水中检测到的挥发性物质种类及数量与其臭阈值进行比较,结果如图 3 所示。

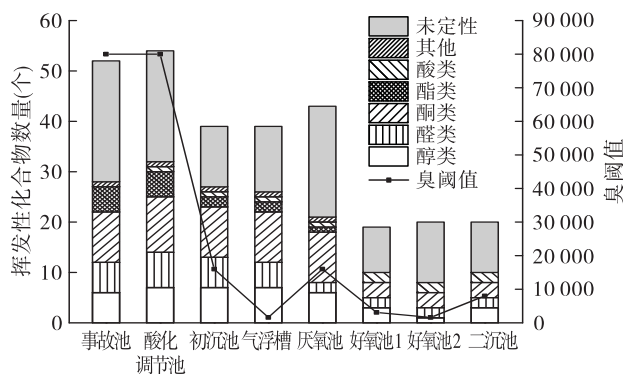


图 3 各处理工序污水挥发性化合物与臭阈值的关系

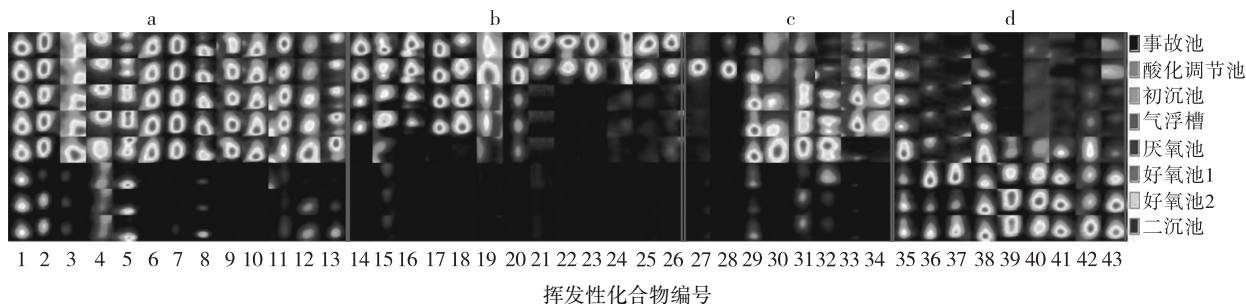
由图 3 可知,事故池和酸化调节池的挥发性化合物总数均超过 50 个,除未定性的化合物之外,均

以酮类最多,再依次为醇类、醛类、酯类,并含少部分的酸类和其他挥发性化合物,且其污水臭阈值亦均高于其他工序的污水。污水经初沉池处理后,未定性的化合物种类明显下降,同时臭阈值也大幅降低,可见未定性的挥发性化合物中含有异味成分。气浮槽相较于初沉池挥发性物质总数不变,而臭阈值降低,可能是由于部分挥发性化合物含量减少导致的。然而再经厌氧池作用后,污水的挥发性化合物总数和臭阈值均增加,说明厌氧菌作用后产生了新的臭味化合物^[13]。在好氧池经过好氧菌作用后,挥发性化合物总数和臭阈值均明显减少。挥发性化合物的减少是改善异味的手段^[14]。总体来看,挥发性化合物总数与臭阈值的变化规律基本一致。对挥发性化合物数量与臭阈值进行相关性分析,结果表明两者呈显著正相关($r=0.799, p=0.017 < 0.05$)。

2.2.4 污水挥发性化合物的指纹图谱

将各个污水处理工序定性出的挥发性化合物进行指纹图谱分析,以呈现污水处理过程挥发性化合

物的差异,结果如图4所示。由图4可知,依据污水处理工序的次序及其挥发性化合物的主要成分分为a、b、c、d 4个特征区。a为事故池到厌氧池的特征峰区域,其组成有2-己酮、2-戊酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、2,3-丁二酮、丙酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2,3-戊二酮、2-庚酮、顺式-3-辛烯醇、正戊醇、丁醇、戊醛,这些化合物经好氧池处理后信号值明显减弱或消失。b为事故池到气浮槽的特征峰区域,由3-羟基-2-丁酮、乙酸乙酯等13种化合物组成,这些化合物经气浮槽、酸化调节池处理后信号值明显减弱或消失。c为事故池不含有或含量较低,在酸化调节池、初沉池、气浮槽、厌氧池工序中生成的化合物,最终经好氧池处理后其信号值明显减弱或消失,其组成有2-甲基-1-戊醇、异丁酸等8种化合物。d为生化池(包含厌氧池及好氧池)到二沉池的特征峰区域,其组成有丁醛、己酸等9种化合物,说明此类成分系由微生物代谢产生。



注:a为事故池到厌氧池的特征峰区域;b为事故池到气浮槽的特征峰区域;c为酸化调节池、初沉池、气浮槽、厌氧池工序中生成的化合物;d为生化池(包含厌氧池及好氧池)到二沉池的特征峰区域;1. 顺式-3-辛烯醇;2. 丁醇;3. 正戊醇;4. 戊醛;5. 2,3-戊二酮;6. 2-己酮;7. 2-丁酮;8. 丙酮;9. 2-戊酮;10. 2-庚酮;11. 6-甲基-5-庚烯-2-酮;12. 4-甲基-2-戊酮;13. 2,3-丁二酮;14. 3-羟基-2-丁酮;15. 乙酸甲酯;16. (*E, E*)-2,4-癸二烯醛;17. (*E, E*)-2,4-辛二烯醛;18. (*E*)-2-庚烯醛;19. 芳樟醇;20. 3-辛醇;21. 乙酸乙酯;22. 2-甲基丙酸乙酯;23. 乙酸龙脑酯;24. 2,4-庚二烯醛;25. 2-甲基-3-巯基咪唑;26. 异丁醛;27. 异丁酸;28. 苯乙酮;29. 2-茨醇;30. 2-甲基-1-戊醇;31. α -蒎烯;32. 苯甲酸甲酯;33. 正己醛;34. (*E*)-2-己醛;35. 顺式-3-壬烯醇;36. 1-己醇;37. 异戊醇;38. 己酸;39. 丁醛;40. 异戊酸;41. (*E*)-2-辛烯醛;42. 3-辛酮;43. 1-辛烯-3-酮

图4 各处理工序污水挥发性化合物的指纹图谱

2.2.5 污水挥发性化合物的主成分分析

主成分分析(PCA)图能直观判别污水处理过程挥发性化合物的差异,对挥发性化合物进行PCA,结果如图5所示。

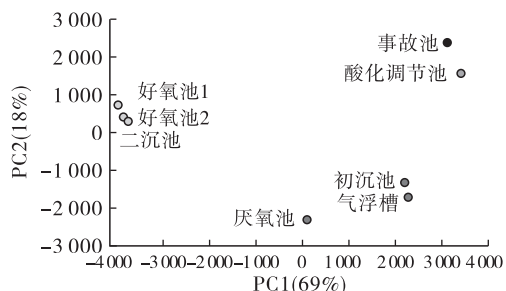


图5 各处理工序污水挥发性化合物的PCA图

由图5可知,主成分1(PC1)和主成分2(PC2)的方差贡献率分别为69%和18%,累积贡献率为87%,能够很好地反映样品的绝大部分信息。事故池和酸化调节池之间,初沉池和气浮槽之间,好氧池1、好氧池2及二沉池之间的挥发性化合物较为相近,但仍有一定差异。事故池和酸化调节池与好氧池1、好氧池2、二沉池的距离较远,表明它们之间的挥发性化合物差异较大。

3 结论

本研究结合感官与GC-IMS检测食用油脂加工厂污水处理站各处理工序污水的臭阈值和挥发性物质。臭阈值的测定方法有效降低了污水高强度异

味对检测人员的负担,同时量化污水的臭味浓度,其结果与 GC-IMS 的变化规律大致相同,可供污水处理站人员初步判定污水异味程度。虽受限于 GC-IMS 软件内置数据库还不够完善,部分挥发性化合物尚待鉴定,但 GC-IMS 仍可应用于快速鉴定食用油脂加工厂污水的挥发性化合物,并通过谱图对比、指纹图谱和主成分分析,可以看到污水处理站 8 个处理工序污水样品挥发性物质组成的差异,后续可进一步探讨挥发性化合物的阈值,确立关键异味成分并推测异味生成因素,制订出减少食用油脂加工厂污水处理异味的策略。

参考文献:

[1] 闫博文. 基于感官测定与气质联用恶臭污染物的定量关系研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.

[2] 刘舒乐,王伯光,何洁,等. 城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究[J]. 环境科学,2011,32(12):3582-3587.

[3] 唐小东,王伯光,赵德骏,等. 城市污水处理厂的挥发性恶臭有机物组成及来源[J]. 中国环境科学,2011,31(4):576-583.

[4] ZHOU Y, HALLIS S A, VITKO T, et al. Identification, quantification and treatment of fecal odors released into the air at two wastewater treatment plants [J]. J Environ Manage, 2016, 180:257-263.

[5] KOTOWSKA U, ALIKOWSKI M, ISIDOROV V A. HS-SPME/GC-MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge [J]. Environ Monit Assess, 2011, 184(5):2893-2907.

[6] GAO W, YANG X F, ZHU X M, et al. Limitations of GC-QTOF-MS technique in identification of odorous

compounds from wastewater: the application of GC-IMS as supplement for odor profiling [J/OL]. Atmosphere, 2021, 12(2): 265 [2021-11-09]. <https://doi.org/10.3390/atmos12020265>.

[7] VERA L, COMPANIONI E, MEACHAM A, et al. Real time monitoring of VOC and odours based on GC-IMS at wastewater treatment plants [J]. Chem Eng Tran, 2016, 54:79-84.

[8] 陈通,谷航,陈明杰,等. 基于气相离子迁移谱对葵花籽油精炼程度的检测[J]. 食品科学,2019,40(18):312-316.

[9] 郭向阳,霍羽佳,王本友,等. 采用气相色谱-离子迁移谱分析黄大茶加工过程挥发性成分[J]. 农业工程学报,2021,37(6):274-281.

[10] RICE E W, BRIDGEWATER L. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. Washington DC: American Public Health Association, 2012.

[11] 王灿,胡洪营,席劲瑛. 城市污水处理厂恶臭污染及其评价体系[J]. 给水排水,2005,4(9):15-19.

[12] PUGET F P, MELO M V, MASSARANI G. Wastewater treatment by flotation [J]. Braz J Chem Eng, 2000, 17(4/5/6/7):407-414.

[13] CARRERA-CHAPELA F, DONOSO - BRAVO A, SOUTO J A, et al. Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review [J/OL]. Water Air Soil Poll, 2014, 225(6): 1-15 [2021-11-09]. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1932-y>.

[14] FAN F Q, XU R H, WANG D P, et al. Application of activated sludge for odor control in wastewater treatment plants: approaches, advances and outlooks [J/OL]. Water Res, 2020, 181: 115915 [2021-11-09]. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115915>.

[15] 唐小东. 城市污水处理厂挥发性有机恶臭污染物的来源及感官定量评价[D]. 广州:暨南大学,2011.

(上接第 142 页)

[2] 邹锡兰,吴尚清. 国务院批准颁布《全国油茶产业发展规划(2009—2020年)》千亿油茶产业待破局[J]. 中国经济周刊,2009(47):45-46.

[3] SNYDER J M, FRANKEL E N, SELKE E. Capillary gas chromatographic analyses of headspace volatiles from vegetable oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 1985, 62(12):1657-1679.

[4] 王萍,张银波,江木兰. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中国油脂,2008,33(12):42-46.

[5] 刘世鹏,周伯川. 油茶籽的开发利用[J]. 中国油脂,1996,21(4):39-42.

[6] 汪玥,何恩铭,王雅英,等. 油茶植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 亚热带植物科学,2014,46(4):394-400.

[7] 孔庆博,姜惠,郭春雨,等. 油茶主要化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国粮油学报,2022,37(4):194-202.

[8] 罗俊,林志彬. 灵芝三萜类化合物药理作用研究进展[J]. 药科学报,2002,37(7):574-578.

[9] 谭传波,田华,赖琼玮,等. 不同工艺油茶籽油中生物活性物质含量的比较[J]. 中国油脂,2018,43(12):41-44.

[10] 谭传波,田华,周刚平,等. 鲜榨油茶籽油与特级初榨橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂,2019,44(1):67-69.

[11] 黄书铭,杨新林,黄健,等. 紫外分光光度法快速测定灵芝样品中三萜类化合物的含量[J]. 北京理工大学学报,2004,24(6):555-558.

[12] 李维嘉,王志强,许泽群,等. 分光光度法测定灵芝孢子油中总三萜的含量[J]. 食品研究与开发,2019,40(17):165-170.

[13] 孟煜嘉,徐逸凡,王艳妮,等. 微波及超声法提取苦丁茶中熊果酸的对比研究[J]. 机电信息,2017(17):36-42.

[14] 郭梅,呼娜,王娜. 山楂中熊果酸的提取工艺[J]. 食品研究与开发,2015,36(20):104-107.

[15] 郭华,刁全平,张博,等. 杨树口蘑多糖的超声波辅助提取工艺及其抗氧化活性[J]. 食品工业科技,2018,39(5):180-184.

[16] 檀琪,阮文辉,杨官娥,等. 响应面法优化桦褐孔菌总三萜回流提取工艺[J]. 山西医科大学学报,2020,51(1):99-104.