

油料资源

# 甘肃陇南单品种初榨橄榄油化学组分 及与感官属性的关系研究

庞伟强<sup>1</sup>, 雷春妮<sup>2</sup>, 高黎红<sup>2</sup>, 张雅珩<sup>2</sup>, 周 围<sup>1,2</sup>, 谢迎双<sup>2</sup>, 马灵飞<sup>1</sup>, 金 凤<sup>3</sup>, 齐安安<sup>1</sup>

(1. 西北师范大学 地理与环境科学学院, 兰州 730070; 2. 甘肃出入境检验检疫局综合技术中心, 兰州 730010; 3. 陇南市祥宇油橄榄开发有限责任公司, 兰州 730099)

**摘要:** 研究采用热脱附-气相色谱-质谱(TD-GC-MS)对甘肃陇南生产的6个单品种初榨橄榄油的挥发性组分及多酚含量进行测定, 并对6个单品种初榨橄榄油挥发性组分及多酚含量与其感官属性的关系进行分析。结果表明: 鉴定出22种挥发性组分; 甘肃陇南各单品种初榨橄榄油的活体香气主要呈现果味, C6醛醇类物质对初榨橄榄油果味有积极影响; 6个单品种初榨橄榄油中多酚含量(401.77~780.34 mg/kg)较高, 多酚类物质对橄榄油苦味的影响较大; 辛辣味的来源则有待进一步研究。

**关键词:** 热脱附-气相色谱-质谱; 单品种初榨橄榄油; 挥发性组分; 多酚; 感官属性

**中图分类号:** TS225.1; TQ646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2018)02-0089-05

## Relationship between chemical components and sensory attributes of single varietal virgin olive oils in Longnan, Gansu

PANG Weiqiang<sup>1</sup>, LEI Chunni<sup>2</sup>, GAO Lihong<sup>2</sup>, ZHANG Yaheng<sup>2</sup>, ZHOU Wei<sup>1,2</sup>,  
XIE Yingshuang<sup>2</sup>, MA Lingfei<sup>1</sup>, JIN Feng<sup>3</sup>, QI An'an<sup>1</sup>

(1. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;  
2. Comprehensive Technical Center of Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,  
Lanzhou 730010, China; 3. Longnan Xiangyu Olive Development Limited Liability Company,  
Lanzhou 730099, China)

**Abstract:** Volatile components and polyphenols content of six single varieties of virgin olive oils in Gansu Longnan were determined by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, and the relationships between volatile components and polyphenols content with sensory attributes of six single varieties of virgin olive oils were analyzed. The results showed that 22 volatile components were identified. Living aroma of the six single varieties of virgin olive oils in Gansu Longnan was mainly fruit fragrance, and the content of C6 aldehydes and alcohols had positive impact on olive oil fruit fragrance. The polyphenols contents of the six single varieties of virgin olive oils were high(401.77-780.34 mg/kg), which had larger effect on bitter taste of olive oil, while the hot taste source could be further studied.

**Key words:** thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry; single varietal virgin olive oil; volatile component; polyphenol; sensory attribute

收稿日期: 2017-07-19; 修回日期: 2017-11-30

基金项目: 甘肃省重点研发项目(17YF1NK088)

作者简介: 庞伟强(1991), 男, 硕士, 主要从事环境及食品中有机物的检测分析方面的研究工作(E-mail) 1404174056@qq.com。

通信作者: 周 围, 研究员(E-mail) zhouwei845@163.com。

我国于1964年开始引种油橄榄, 其三大主要种植区为白龙江低山河谷区、金沙江干热河谷区和长江三峡低山河谷区<sup>[1]</sup>。其中以甘肃省陇南市油橄榄的种植规模最大, 截至2016年陇南油橄榄种植面积达3.6万hm<sup>2</sup>, 初榨橄榄油产量达4800t, 产量居全国第一位<sup>[2]</sup>。随着油橄榄种植面积的不断扩大,

极大地带动了橄榄油的生产加工和消费需求,也使橄榄油丰富的营养价值和特殊的感官风味得到更多消费者的认可<sup>[3]</sup>。据文献<sup>[4-5]</sup>报道,橄榄油的正面风味特性(果味、苦味和辣味)主要与挥发性物质和多酚类物质有关。目前,国内关于不同单品种初榨橄榄油的研究主要集中在对初榨橄榄油挥发性风味成分的分析<sup>[6-7]</sup>及品质分析<sup>[8]</sup>,关于初榨橄榄油挥发性物质、多酚类物质与感官属性关系的研究则鲜有报道,而国外关于这方面的研究已有报道<sup>[9-10]</sup>。由于在我国产区种植并加工的橄榄油可能受环境的影响,其感官风味和橄榄油内在成分组成与原产国会有一定的差距,故有必要对国内各品种初榨橄榄油的挥发性化合物、多酚类物质与感官属性的关系进行深入的分析研究。

本研究对甘肃陇南生产的6个单品种初榨橄榄油的挥发性组分、多酚含量进行了测定,并对初榨橄榄油特征挥发性组分及多酚含量与其感官属性之间的关系进行分析,旨在能够通过一些量化指标反映感官属性,可以为消费者在选购高品质初榨橄榄油时提供科学依据,同时为国内初榨橄榄油品质评价与控制、生产、贮藏提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

陇南市祥宇油橄榄开发有限责任公司提供的6个单品种(鄂植8号:成熟度1;皮瓜儿:成熟度1;莱星:成熟度3;阿斯:成熟度3;贺吉:成熟度0;皮削利:成熟度0)初榨橄榄油、混合初榨橄榄油,以及西班牙原装进口的混合初榨橄榄油。

没食子酸标准储备液(0.1 mg/mL),酒石酸钾钠(2.5 g)、硫酸亚铁(0.5 g)均为分析纯,磷酸氢二钠(0.066 7 mol/mL),磷酸二氢钾(0.066 7 mol/mL),甲醇为分析纯,实验用水为蒸馏水。

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪;美国安捷伦公司;Massworks™ 软件;美国 Cemo Bioscience 公司;AutoTD 自动热脱附解吸仪;90 mm × 6.4 mm 不锈钢采样管(内装 150 mg Tenax-TA 的单一吸附剂)、集热式恒温加热器、20 mL 的顶空瓶;成都科林仪器公司;SHC 型计量型空气泵;山东塞克赛斯氢能源有限公司;Lambda 25UV 型紫外分光光度计;美国珀金埃尔默公司;3K30 型冷冻离心机;德国 Sigma 公司;KQ-600DE 型数控超声波清洗器。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 橄榄油挥发性物质的测定

##### 1.2.1.1 样品制备

取 8 mL 油样于 20 mL 顶空瓶中立即封口,置于

40 °C 的集热式恒温加热器中,然后将已老化好的不锈钢采样管一端插入顶空瓶中(距离油面 1 cm),不锈钢采样管另一端与空气泵相连以 150 mL/min 的速率抽气 2 h 进行样品采集,待采集完将采样管取下密封,待热脱附-气相色谱-质谱(TD-GC-MS)分析。

##### 1.2.1.2 仪器分析

TD 条件:一级解吸温度 180 °C;一级解吸时间 5 min;二级解吸温度 280 °C;二级解吸时间 8 min;进样时间 60 s;冷阱温度 -30 °C;传输线温度 200 °C;阀温度 150 °C;载气为高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%);载气压力 90 kPa;驱动气体为空气。

GC 条件:HP-INNOWAX 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.5 μm);程序升温为初始温度 60 °C,保持 1 min,以 2 °C/min 的速率升至 255 °C,保持 20 min;载气为高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%);进样口温度 260 °C;恒压模式 68.95 kPa;分流比 5:1。

MS 条件:电子电离(EI)源;电子能量 70 eV;接口温度 250 °C;离子源温度 230 °C;溶剂延迟 8 min;采样模式为全扫描;质量扫描范围( $m/z$ ) 25 ~ 550;NIST 11 质谱库。以全氟三丁胺(PFTBA)标准品为外标对质谱进行校正。

#### 1.2.2 橄榄油中多酚含量的测定

##### 1.2.2.1 多酚的提取

取 1 mL 油样于 50 mL 具塞离心管中,加 16 mL 80% 的甲醇水溶液,在 30 °C 下超声提取 20 min,然后在 10 000 r/min、4 °C 条件下离心 5 min,最后取 2 mL 上层清液进行测定。

##### 1.2.2.2 多酚含量的测定

参考文献[11]采用酒石酸亚铁分光光度法于 540 nm 波长处测定其吸光度,并根据没食子酸标准溶液工作曲线计算橄榄油中多酚含量。

#### 1.2.3 感官评价

采用 COI/T. 20/Doc. No15/Rev1 (1996) 橄榄油感官品评分析方法对国内 6 个单品种的初榨橄榄油进行感官评价,由 9 位专家或者长年从事这方面工作的人员组成感官分析品评小组对各样品进行感官评分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初榨橄榄油中挥发性组分

通过 NIST 11 标准谱库检索和 Massworks™ 质谱解析软件对橄榄油挥发性物质进行了定性分析,最终识别出 22 种主要挥发性物质,采用峰面积归一化法对挥发性组分相对定量,结果见表 1。

表1 初榨橄榄油中挥发性组分及相对含量

化合物	鄂植8号	皮瓜儿	阿斯	莱星	贺吉	皮削利	混合油	西班牙混合油
3-戊酮	2.166	0.461	1.634	0.408	0.400	0.435	1.119	2.538
1-戊烯-3-酮	1.692	4.409	4.684	1.718	2.309	2.565	0.786	1.132
正己醛	5.831	5.299	13.818	3.726	4.300	5.983	8.575	3.690
1-戊烯-3-醇	2.942	2.811	2.071	0.937	3.219	2.620	1.260	2.342
柠檬烯	0.134	nd	nd	nd	nd	nd	1.678	0.198
2-己烯醛	0.665	5.186	2.296	1.035	1.510	5.039	0.409	0.588
反-2-己烯醛	43.808	42.266	34.685	79.096	66.028	43.142	53.772	28.542
正戊醇	0.595	nd	nd	nd	nd	nd	0.121	0.211
Z-罗勒烯	nd	0.149	nd	0.258	0.240	0.085	1.049	0.740
乙酸己酯	nd	nd	nd	0.157	nd	nd	0.429	0.941
紫苏烯	0.514	0.179	0.619	1.478	1.580	0.249	0.610	0.538
反-2-戊烯-1-醇	0.280	0.450	0.281	0.124	0.143	0.264	0.610	nd
顺-2-戊烯-1-醇	1.249	3.245	2.386	1.249	1.371	2.006	1.886	nd
乙酸叶醇酯	nd	nd	2.444	nd	nd	0.502	0.819	7.255
Z-2-庚烯醛	0.690	nd	0.908	nd	nd	nd	0.297	0.313
正己醇	1.280	0.317	0.893	0.369	0.375	0.389	4.047	6.743
叶醇	1.194	4.183	7.188	1.176	1.632	4.571	4.648	16.451
壬醛	1.129	0.343	0.675	0.101	0.213	0.335	0.633	0.812
反-2-己烯-1-醇	0.576	nd	nd	0.960	1.061	0.548	3.582	6.371
(E,E)-2,4-己二烯醛	0.527	1.376	1.535	0.362	0.594	1.208	0.383	0.853
(E,E)-2,4-庚二烯醛	1.035	nd	nd	1.035	nd	nd	0.194	0.198
2-乙基己醇	0.392	nd	nd	0.392	0.135	0.242	0.610	1.403

注：“nd”表示未检出。

由表1可知,初榨橄榄油中主要挥发性组分有22种,按官能团的不同可以分为5大类物质,分别为醇类、醛类、酯类、酮类、烃类。其中有8种醇类物质,主要为C5和C6,这些醇类化合物对初榨橄榄油的气味特征有积极的贡献<sup>[12]</sup>。甘肃陇南初榨橄榄油中相对含量较高的有叶醇(1.176%~7.188%),1-戊烯-3-醇(0.937%~3.219%)、顺-2-戊烯-1-醇(1.249%~3.245%)。这些醇类化合物主要通过脂氧合酶途径合成,包括酶的氧化、裂解(过氧化氢酶);又通过醇脱氢的作用减少(醇脱氢酶),由于叶醇需要较低的脂肪氧合酶的活性,故其相对含量较高<sup>[13]</sup>。鉴定出7种醛类物质,主要为C6、C7、C9醛,而C6醛则是对初榨橄榄油的气味特征贡献最大的物质<sup>[9]</sup>。C6醛中反-2-己烯醛(34.685%~79.096%)、正己醛(3.726%~13.818%)的相对含量较高,是初榨橄榄油水果香、青草香的主要贡献者。其中,反-2-己烯醛则是22种化合物中相对含量最高的物质,应该是初榨橄榄油中的主体香气组分。反-2-己烯醛除通过脂氧合酶途径产生外,还可经不稳定的反-3-己烯醛快速异构化生成<sup>[13]</sup>。醛的形成可以通过影响醇脱氢酶的活性

进而进一步加快醇的分解。因此,醛在一定程度上可抑制醇的生成<sup>[14]</sup>。

此外,酮类、酯类和烃类化合物也是初榨橄榄油重要挥发性组分。酮类主要为C5酮,有3-戊酮(0.400%~2.166%)和1-戊烯-3-酮(1.692%~4.684%),一般对橄榄油的气味具有积极的贡献,并且可作为初榨橄榄油质量的标记物<sup>[15]</sup>。酮存在于初榨橄榄油的香气中其可能的原因是与果实中内源酶的活性相关<sup>[16]</sup>。酯类物质有乙酸己酯(nd~0.157%)和乙酸叶醇酯(nd~2.444%),仅在少数几个品种中出现,其含量也较低,这是由油橄榄果的成熟度所引起的;虽然酯类物质含量低检测出的化合物少,但对初榨橄榄油的气味特征能够产生积极的影响,尤其对果香味这一属性有积极的影响。除了以上来自脂氧合酶途径的物质外,还有一些含量较低的烯炔类化合物,主要有柠檬烯(nd~0.134%)、Z-罗勒烯(nd~0.258%)和紫苏烯(0.179%~1.580%)。现有文献对这类物质的来源鲜有报道,故其来源需待进一步研究确定。

通过对22种挥发性组分的分析,甘肃陇南的6个单品种初榨橄榄油因油橄榄自身基因的差异而导

致初榨橄榄油的挥发性组分在其相对含量和组成上存在较大区别。其中,C6 醛醇类物质的相对含量占到 50% 以上,为主要的呈香物质。国产混合油和西班牙混合油中 C6 醛醇类物质相比,国产混合油中 C6 醛醇类物质的相对含量为 75.416%,明显高于西班牙混合油中的 63.238%,表明国产的混合油因其生长环境而使 C6 醛醇类物质的相对含量增加明显。

## 2.2 初榨橄榄油中多酚含量

以没食子酸标准溶液的质量浓度( $c$ )为横坐标,吸光度( $A$ )为纵坐标,绘制的标准曲线的线性回归方程为: $A=0.0015c+0.0078(R^2=0.9987)$ ,表明其线性关系良好。依据此回归方程计算甘肃陇南 6 个单品种初榨橄榄油中多酚含量以及国内的祥宇牌和西班牙的初榨橄榄油中多酚含量,结果见表 2。

表 2 初榨橄榄油中多酚含量 mg/kg

品种	多酚含量	品种	多酚含量
阿斯	780.34	莱星	401.77
贺吉	581.40	皮削利	520.77
皮瓜儿	724.20	混合油	639
鄂植 8 号	703.80	西班牙	501

由表 2 可知,6 个单品种初榨橄榄油中多酚含量范围为 401.77 ~ 780.34 mg/kg,其中含量最高的为阿斯,含量最低的为莱星,各品种差异较明显。国产混合油和西班牙混合油中多酚含量也相差较大。

## 2.3 初榨橄榄油的化学组分与感官属性的关系

感官属性中的果味是消费者喜欢的一种风味属性,通过嗅觉对初榨橄榄油香气感知来判断的主要与挥发性风味物质相关。甘肃陇南 6 个单品种初榨橄榄油的挥发性组分含量和种类各有差别,决定了甘肃陇南 6 个单品种橄榄油果味强度的不同(见表 3)。

表 3 C6 醛醇类与果味评分的对比

品种	果味评分	C6 醛醇相对含量/%
鄂植 8 号	5.5	53.881
皮瓜儿	6.0	58.627
阿斯	6.5	60.415
莱星	4.9	86.724
贺吉	6.4	74.500
皮削利	6.8	60.880

由表 3 可知,甘肃陇南 6 个单品种初榨橄榄油挥发性化合物中 C6 醛醇的相对含量为 53.881% ~ 86.724%,均超过了 50%,说明 C6 醛醇为主要香气成分,对甘肃陇南 6 个单品种初榨橄榄油的果味

贡献较大。除莱星和贺吉外,C6 醛醇相对含量高的果味评分高。采用 SPSS 软件对除莱星和贺吉的 4 个品种进行了相关性分析,表明在置信度(双侧)为 0.05 时相关系数为 0.969,相关性显著,这一结论与 Giuseppe 等<sup>[17]</sup>对国外的不同单品种初榨橄榄油的研究结果相一致。其中,莱星、贺吉中反-2-己烯醛的相对含量分别为 79.096%、66.028%,虽为 6 个单品种中的较高值,但反-2-己烯醛(气味阈值 424  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[18]</sup>属于高气味阈值化合物,这也可能是莱星、贺吉中 C6 醛醇的相对含量较高而感官评分较低的原因。因此,可通过对 C6 醛醇化合物的分析了解初榨橄榄油的果味属性的强弱。

苦味是通过味觉感知得到的感官属性,苦味主要与橄榄油中多酚类物质相关,同时也受到挥发性组分的影响<sup>[19]</sup>。6 个单品种初榨橄榄油多酚与苦味比对见表 4。

表 4 多酚与苦味评分的对比

品种	苦味评分	多酚含量/(mg/kg)
鄂植 8 号	4.0	703.80
皮瓜儿	4.4	724.25
阿斯	4.2	780.34
莱星	2.3	401.77
贺吉	3.5	581.40
皮削利	3.5	502.77

由表 4 可知,虽然 6 个单品种初榨橄榄油的多酚含量差别较大,苦味的评分也是高低各异,但是多酚含量的变化趋势与苦味评分变化的大趋势相一致(阿斯除外)。采用 SPSS 软件对除阿斯之外的 5 个单品种初榨橄榄油苦味与多酚含量进行相关性分析,表明在置信度(双侧)为 0.05 时,相关系数为 0.944,相关性显著。阿斯的苦味评分与多酚类含量并未呈现正相关,阿斯中叶醇(7.188%)、正己醛(13.818%)均为 6 个单品种中的最高值。Angerosa<sup>[4]</sup>研究表明,挥发性组分中的叶醇和正己醛与苦味是呈负相关的,从而表明初榨橄榄油阿斯的苦味属性受到了挥发性组分的影响。因此,可以得出:总体上通过对初榨橄榄油多酚类物质的测定就可知该橄榄油苦味的状况。

辛辣味来源于嗅觉和味觉感知,可理解为鼻子闻到的某种刺激性气味与味觉感知到的辛辣刺激,其来源可能为挥发性组分和非挥发性的生物活性物质。但是,辛辣味与生物活性物质相关性的研究未能得到,并且国内外关于二者关系的研究也鲜有报道。因此,在之后的研究中应该加强这方面的研究以确定辛辣味的来源。

### 3 结论

本研究对我国甘肃陇南生产的6个单品种初榨橄榄油的挥发性组分和多酚含量进行了分析,按照国际橄榄油理事会规定对其橄榄油正面的感官属性进行了评价,同时对初榨橄榄油的化学组分与感官属性的关系进行研究,其研究结论为:①甘肃陇南生产的初榨橄榄油挥发性组分主要有22种,C6醛醇是对初榨橄榄油气味特征贡献最大的物质,表现为果味(绿草清香型),其他香气成分则为辅助性香气;②各单品种初榨橄榄油中多酚类物质的含量较高;③初榨橄榄油中C6醛醇类与果味呈正相关,多酚含量与苦味呈正相关,这种对应关系体现在各单品种中,并非于某单一品种,而辛辣味的确切来源还有待进一步的研究;④通过组分分析与感官评价之间的相关性研究可以进一步完善我国对橄榄油品质的分级管理。

#### 参考文献:

- [1] 王贵禧,俞宁,邓明全,等. 中国油橄榄发展概况[J]. 林业科技通讯,2000(1):18-19.
- [2] 中国陇南橄榄油. 陇南市经济林研究院油橄榄研究所2016年工作总结和2017年工作打算[EB/OL]. (2016-12-27) [2017-06-20]. <http://www.olive.org.cn/ShowNews8.asp?id=91>.
- [3] ABENOZA M, BENITO M, ORIA R, et al. Quality characterization of the olive oil from var. Tosca 07<sup>®</sup> grown in a commercial high density orchard[J]. J Am Oil Chem Soc, 2014,91(4):613-622.
- [4] ANGEROSA F. Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2002,104(9/10):639-660.
- [5] LOLITA L, GIUSEPPE P, NICOLA A, et al. Solid-phase extraction and gas chromatographic analysis of phenolic compounds in virgin olive oil[J]. Food Chem, 2001,73(1):119-124.
- [6] 钟诚,薛雅琳,王兴国,等. 初榨橄榄油挥发性风味成分的鉴定[J]. 中国粮油学报,2014,29(12):77-82.
- [7] 田维芬,周君,明庭红,等. 基于电子鼻和GC-MS的不同品牌橄榄油挥发性风味物质研究[J]. 食品工业科技,2017(7):285-292.
- [8] 韩锐,邢文黎,孔维宝,等. 甘肃武都区5个主栽品种初榨橄榄油的品质分析[J]. 中国油脂,2017,42(2):146-150.
- [9] ALESSANDRO G, NICOLAI C, VERONICA V, et al. Olive oil phenolic compounds affect the release of aroma compounds[J]. Food Chem, 2015,181:284-294.
- [10] CAPORALE G, POLICASTRO S, MONTELEONE E. Bitterness enhancement induced by cut grass odorant (*cis*-3-hexen-1-ol) in a model olive oil[J]. Food Quality Prefer, 2004,15(3):219-227.
- [11] 熊皓平,杨伟丽,张友胜,等. 显齿蛇葡萄多酚含量测定方法的比较研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2001(5):381-383.
- [12] KALUA C M, ALLEN M S, BEDGOOD J. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review[J]. Food Chem, 2007,100:273-286.
- [13] VICHI S, PIZZALE L, CONTE L S. Solid-phase micro-extraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: modification induced by oxidation and suitable markers of oxidative status[J]. J Agric Food Chem, 2003,51:6564-6571.
- [14] PROCIDA G, GIOMO A, CICHELLI A, et al. Study of volatile compounds of detective virgin olive oils and sensory evaluation: a chemometric approach[J]. J Sci Food Agric, 2005,85:2175-2183.
- [15] MORALES M T, RIOS J J, APARICIA R. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors[J]. J Agric Food Chem, 1997,45:2666-2673.
- [16] CAVALLI J F, FERNANDEZ X, LIZZANI CUVELIER L. Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oil by HS-SPME: identification of quality freshness markers[J]. Food Chem, 2004,88:151-157.
- [17] GIUSEPPE P, ANGELO C, CORRADO L, et al. Relationships between volatile compounds and sensory characteristics in virgin olive oil by analytical and chemometric approaches[J]. J Sci Food Agric, 2016,96(1):311-318.
- [18] GARCIA G D L, APARICIO R. Coupling MOS sensors and gas chromatography to interpret the sensor responses to complex food aroma: application to virgin olive oil[J]. Food Chem, 2010,120(2):572-579.
- [19] 高盼. 橄榄油感官评价和品尝实验[D]. 武汉:武汉轻工大学,2015.