油脂化学

DOI: 10. 19902/j. cnki. zgyz. 1003 - 7969. 210097

成熟度指数对不同品种橄榄油脂肪酸、 酚类化合物及风味属性的影响

吕孝飞¹,马君义¹,郭俊炜¹,杨立华¹,任晓霞¹,雍巧宁²,孔维宝¹,邓 煜²

(1. 西北师范大学 生命科学学院, 兰州 730070; 2. 陇南市经济林研究院 油橄榄研究所, 甘肃 武都 746000)

摘要:以甘肃省陇南市油橄榄研究所种质资源基因库的'城固 32 号'和'莱星'油橄榄果为原料提取橄榄油,运用 GC-MS、HPLC 和 E-Nose 对不同品种与不同成熟度指数的橄榄油脂肪酸、酚类化合物及风味属性进行检测分析,以探究成熟度指数与不同品种橄榄油品质的关系。结果表明:随着成熟度指数的增大,'城固 32 号'橄榄油中的硬脂酸、油酸、亚麻酸、饱和脂肪酸(SFA)含量及单不饱和脂肪酸/多不饱和脂肪酸(MUFA/PUFA)和油酸/亚油酸值呈下降趋势,亚油酸和不饱和脂肪酸(UFA)含量呈上升趋势,'莱星'橄榄油中油酸和 UFA 含量及 MUFA/PUFA 和油酸/亚油酸值呈上升趋势,而亚油酸、亚麻酸和 SFA 含量呈下降趋势;油酸/亚油酸和 MUFA/PUFA 值在 2 个品种间存在差异,可作为鉴别'城固 32 号'和'莱星'橄榄油的依据;2 个品种橄榄油中酪醇和总酚含量总体呈下降趋势,香草酸和木犀草素含量总体呈上升趋势,而羟基酪醇含量在'城固 32 号'中总体逐渐减少,在'莱星'中总体逐渐增加,木犀草苷含量在 2 个品种中保持稳定;风味物质的 E-Nose信号响应值在 2 个品种中均显著减小。利用橄榄油中脂肪酸和酚类化合物的组成与含量以及风味属性的信号响应值差异结合主成分(PCA)分析可有效鉴别和区分不同成熟度指数的'城固 32 号'和'莱星'橄榄油。

关键词:橄榄油;成熟度指数;脂肪酸;酚类化合物;风味属性

中图分类号:TS225.1;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)01-0028-08

Effect of maturity index on fatty acids, phenolic compounds and flavor attributes of olive oil from different varieties

LYU Xiaofei¹, MA Junyi¹, GUO Junwei¹, YANG Lihua¹, REN Xiaoxia¹, YONG Qiaoning², KONG Weibao¹, DENG Yu²

(1. College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Olive, Longnan Economic Forest Research Institute, Wudu 746000, Gansu, China)

Abstract: The olive fruits of Chenggu 32 and Leccino which were taken from the germplasm resource gene bank of Olive Research Institute of Longnan, Gansu Province were used as raw materials to extract olive oil. The fatty acids, phenolic compounds and flavor attributes of olive oil with different varieties and different maturity indexes were detected and analyzed by GC – MS, HPLC and E – nose technology to explore the relationship between qualities of different varieties of olive oil and maturity index. The results showed that with the increase of maturity index, the contents of stearic acid, oleic acid, linolenic acid

收稿日期:2021-02-10;修回日期:2021-08-23

基金项目:甘肃省基础研究创新群体计划项目(1506RJ IA116)

作者简介:吕孝飞(1996),男,硕士研究生,研究方向为植物 化学与资源利用(E-mail)L18843406757@163.com。

通信作者:马君义,教授,硕士生导师,博士(E-mail)skymjy@nwnu.edu.cn。

and saturated fatty acid (SFA), and ratios of monounsaturated fatty acids to polyunsaturated fatty acids (MUFA/PUFA) and oleic acid to linoleic acid in olive oil of Chenggu 32 showed a decreasing trend, while the contents of linoleic acid and unsaturated fatty acid (UFA) showed an increasing trend. However, not only the contents

of oleic acid and UFA, but also the ratios of MUFA to PUFA and oleic acid to linoleic acid were on the rise in olive oil of Leccino, while the contents of linoleic acid, linolenic acid and SFA were on the decline. The difference in the ratios of oleic acid to linoleic acid and MUFA to PUFA between the olive oils of Chenggu 32 and Leccino could be used as the basis for the identification of them. In addition, with the increase of maturity index, the contents of tyrosol and total phenol in olive oil of the two varieties showed an overall decreasing trend, but the contents of vanillic acid and luteolin showed an overall increasing trend. The content of hydroxytyrosol in Chenggu 32 gradually decreased overall while that in Leccino gradually increased overall. The content of cynaroside remained stable in olive oil of the two cultivars. The E – nose response signal values of flavor substances were significantly reduced in olive oil of both cultivars. The composition and content of fatty acids and phenolic compounds in olive oil as well as the difference of flavor attribute signal response values combined with principal component analysis (PCA) could be used to effectively identify and distinguish Chenggu 32 and Leccino olive oil with different maturity indexes.

Key words: olive oil; maturity index; fatty acid; phenolic compound; flavor attribute

油橄榄(Olea europaea L.)属木犀科木犀榄属常绿乔木,是一种重要的木本油料植物,主要分布于西班牙、意大利、希腊等地中海沿岸的国家^[1]。我国自1964年开始引进和栽培油橄榄,主要种植于四川、云南和甘肃等干旱和炎热的山谷地带,特别是在白龙江、嘉陵江和金沙江流域^[2]。1998年,国际油橄榄理事会将甘肃陇南武都划入世界油橄榄分布图。目前,武都已成为我国最大的油橄榄种植和加工基地^[3]。

橄榄油是一种通过物理冷压技术从新鲜油橄榄 果实中提取的植物油,富含均衡的脂肪酸、抗氧化酚 类化合物、维生素、色素和挥发性化合物,被誉为 "飘香的软黄金"[4]。临床研究证明,橄榄油中较高 比例的单不饱和脂肪酸(MUFA)可降低心血管疾病 的风险,降低血液中低密度脂蛋白胆固醇水平,而酚 类化合物具有降低冠心病风险,预防某些癌症,抗菌 和抗病毒活性等作用[5-7]。橄榄油中的脂肪酸、抗 氧化性物质(极性酚类化合物和生育酚)、挥发性风 味物质和色素的含量受到采收时间、品种、气候环境 和加工条件的影响[8-9]。目前,国内关于油橄榄的 研究主要集中在果实含油率、橄榄油脂肪酸组成和 活性成分分析等方面[10-11],而基于不同品种和不同 果实成熟度指数的橄榄油脂肪酸、酚类化合物和风 味属性进行品质分析的研究少有报道。本文以甘肃 陇南武都引种栽培的'城固 32 号'和'莱星'2 个品 种的油橄榄果为研究对象,分析不同品种、不同成熟 度指数对橄榄油脂肪酸、酚类化合物及风味属性的 影响,为确定油橄榄果实的最佳采收时间,揭示油橄 榄果实的品质形成,开展橄榄油真伪鉴别与品牌区 分提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

'城固 32 号'(Chenggu 32)和'莱星'(Leccino)油橄榄果实,采自甘肃省陇南市油橄榄研究所种质资源基因库(33°24′03″N,104°53′30″E,海拔1 036~1 048 m,年平均降雨量为 468 mm,主要集中在 6—9月;年气温在 -7~38.2℃,年平均气温 15.3℃;年平均相对湿度 56.6%,日照时间 1 871 h,沙质土壤pH 为 7.9)。油橄榄树树龄均为 10 年,间距为4 m×7 m,每年修剪,在干旱季节进行补充灌溉。于 2019 年 9—11 月在 5 棵树势和挂果量基本相同的油橄榄树冠中部的前后左右 4 个方位随机采摘健康无损的油橄榄果实,每样每次 2.5 kg,并依国际油橄榄理事会 COL/OH/Doc. No. 1/2011 计算果实的成熟度指数,见表 1。

表 1 果实采收时间与相应的成熟度指数

| 立作時間 | 成熟度指数 | | | |
|-------------|---------|------|--|--|
| 采收时间 - | 城固 32 号 | 莱星 | | |
| 2019年9月9日 | 1.53 | 1.67 | | |
| 2019年9月20日 | 2.19 | 2.66 | | |
| 2019年9月27日 | 2.76 | 3.50 | | |
| 2019年10月4日 | 3.42 | 3.87 | | |
| 2019年10月9日 | 4.07 | 4.01 | | |
| 2019年10月16日 | 5.01 | 4.72 | | |
| 2019年10月26日 | 6.12 | 5.92 | | |
| 2019年11月7日 | 6.90 | 6.57 | | |

10 种脂肪酸甲酯混标(C16~C22,美国 NU - CHEK - PREP 公司), 羟基酪醇(批号 MUST -

20052802)、酪醇(批号 MUST - 19111609)、橄榄苦苷(批号 MUST - 20052502)及木犀草素(批号 MUST - 19102418)对照品(纯度≥98%,成都曼斯特生物科技有限公司),香草酸对照品(批号 5282,纯度 98.9%,上海诗丹德标准技术服务有限公司),木犀草苷对照品(批号 20031803,纯度 98%,北京诺博莱德科技有限公司),没食子酸对照品(批号 20160925,纯度 99.9%,北京坛墨质检科技有限公司),色谱纯甲醇(批号 20190426016,山东禹王和天下新材料有限公司),石油醚(沸程 30~60℃)、甲醇、碳酸钠、福林酚、三氯化铝、氢氧化钠、无水硫酸钠等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

Trace 1300 ISQ 型气相色谱 - 质谱联用仪和 UltiMate 3000 型高效液相色谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific), MC2 型 Abencor 橄榄分析系统(西班牙 Ingenieria 公司), UV - 2800A 型紫外 - 可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司), PEN 3.5 型电子鼻气体指纹分析仪(德国 Airsense 公司)。PEN 3.5 型电子鼻 E - Nose 的 10 种金属氧化物半导体传感器及其敏感物质见表 2。

表 2 PEN 3.5 型电子鼻的 10 种传感器及其敏感物质

| 传感器 | 敏感物质 | | | | |
|-----|------------|--|--|--|--|
| W1C | 芳香类成分 | | | | |
| W5S | 氮氧化合物 | | | | |
| W3C | 芳香成分灵敏,氨类 | | | | |
| W6S | 氢化物有选择性 | | | | |
| W5C | 短链烷烃芳香成分 | | | | |
| W1S | 甲基类 | | | | |
| W1W | 硫化物 | | | | |
| W2S | 醇类,醛酮类 | | | | |
| W2W | 芳香成分,有机硫化物 | | | | |
| W3S | 长链烷烃 | | | | |
| | | | | | |

1.2 实验方法

1.2.1 橄榄油的提取

通过 MC2 型 Abencor 橄榄分析系统,在锤磨机中粉碎至少 2.5 kg 的橄榄果并混匀。称取 750 g 样品到融合罐中,在 $30 \, ^{\circ} \, ^{\circ$

1.2.2 脂肪酸组成与含量的分析

参考文献[12]的方法对橄榄油进行脂肪酸组

成和含量分析。

1.2.3 多酚类化合物的提取与分析

1.2.3.1 多酚类化合物的提取

依国际油橄榄理事会 COI/T. 20/DOC. 29/Rev. 1 2017 方法进行多酚类化合物的提取。

1.2.3.2 多酚类化合物组成和含量的测定

采用 UltiMate 3000 型高效液相色谱仪和紫外检测器,在 Silversil C18 色谱柱($4.6~\text{mm} \times 250~\text{mm}$, $5~\mu\text{m}$)、进样量 $5~\mu\text{L}$ 、流速 1.0~mL/min、等度洗脱条件下测定多酚类化合物组成和含量。

其他测定条件:对于羟基酪醇、酪醇、香草酸及木犀草苷,流动相为 30% 甲醇 + 70% 体积分数为 0.2% 的乙酸,柱温 35%,检测波长 280 nm;对于橄榄苦苷、木犀草素,流动相为 50% 甲醇 + 50% 体积分数为 0.1% 的磷酸,柱温 40%,检测波长分别为 231 nm 和 351 nm。

1.2.3.3 总酚含量的测定

采用 Folin – Ciocalteu 显色法 $^{[13]}$ 。在 $10\,\mathrm{mL}$ 容量瓶中依次加入 $1\,\mathrm{mL}$ 不同质量浓度的没食子酸标准溶液和 $0.5\,\mathrm{mL}$ 福林酚试剂及 $2\,\mathrm{mL}$ 7.5% 的 $\mathrm{Na_2CO_3}$ 溶液,超纯水定容,避光反应 $2\,\mathrm{h}$ 后于 $765\,\mathrm{mm}$ 处测定吸光值。以吸光值(X)为横坐标,没食子酸质量浓度(Y)为纵坐标绘制标准曲线,得到回归方程 $Y=7.374\,\mathrm{l}X-0.005$ ($R=0.999\,\mathrm{3}$)。用多酚化合物提取液代替没食子酸标准溶液,按上述操作测定吸光值,按照回归方程计算橄榄油中的总酚含量。

1.2.4 风味识别与区分

取 10 mL 橄榄油样品于顶空进样瓶中,30 $^{\circ}$ 下温育 30 min,取瓶内顶空气体进行 E – Nose 检测,检测条件为样品采集 70 s,传感器清洗 120 s,调零 5 s,进样准备 5 s,进样流量 300 mL/min。

1.2.5 数据处理与统计分析

采用 Duncan's multiple range test 进行脂肪酸和多酚组成及含量分析,结果以" $\bar{x} \pm s$ "表示, $P \le 0.05$ 为差异有统计学意义。采用 SPSS 25.0 和 SIMCA 14.0 进行脂肪酸、多酚类化合物和风味物质的主成分(PCA)分析,Origin 9.0 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸组成与含量

橄榄油中主要脂肪酸含量随成熟度指数的变化见图1。由图1可知,'城固32号'和'莱星'橄榄油的主要脂肪酸为油酸、亚油酸、硬脂酸和亚麻酸,与张东等^[14]的研究结果一致。'城固32号'和'莱星'橄榄油中油酸含量最高,分别为59.25%~61.92%和69.13%~72.32%,亚油酸含量分别为

15.06% ~ 20.18% 和 5.68% ~ 7.49%, 硬脂酸含量分别为 2.03% ~ 2.59% 和 1.82% ~ 2.13%, 亚麻酸含量分别为 0.96% ~ 1.50% 和 0.57% ~ 0.80%。除亚麻酸外, 橄榄油样品其余脂肪酸含量均在 GB/T 23347—2009《橄榄油、油橄榄果渣油》规定的标准范围内。

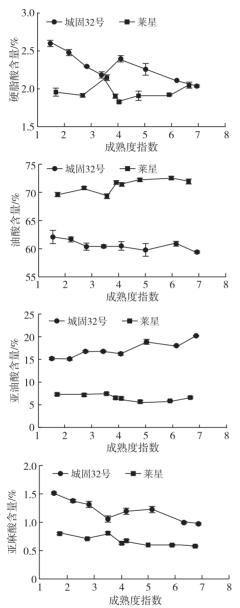


图 1 橄榄油中主要脂肪酸含量随成熟度指数的变化

橄榄油中饱和脂肪酸(SFA)、不饱和脂肪酸(UFA)含量以及单不饱和脂肪酸/多不饱和脂肪酸/多不饱和脂肪酸(MUFA/PUFA)和油酸/亚油酸值随成熟度指数的变化见图 2。由图 2 可知:随着成熟度指数的增大,'城固 32 号'和'莱星'橄榄油中 SFA 含量分别从20.37%和20.50%降低到17.87%和18.24%,UFA含量分别从80.01%和79.19%升高到81.95%和81.69%;'城固32 号'中MUFA/PUFA值从3.85降低到2.88,而'莱星'从8.74升高到10.22;'城固

32号'中油酸/亚油酸值从4.09降低到2.94,而'莱星'从9.49升高到10.70,且'莱星'MUFA/PUFA和油酸/亚油酸值高于'城固32号'。

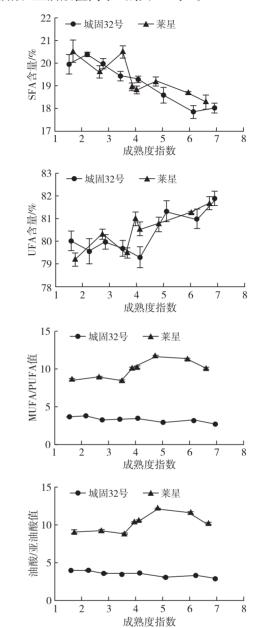


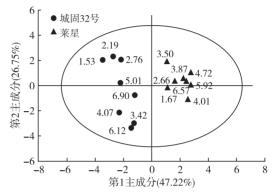
图 2 橄榄油中 SFA、UFA 含量以及 MUFA/PUFA 和油酸/亚油酸值随成熟度指数的变化

Alowaiesh等^[15]研究表明,橄榄油脂肪酸组成及含量受到品种、采收时间等的影响。本研究中'城固32号'橄榄油的硬脂酸、亚油酸和亚麻酸含量较高,而'莱星'橄榄油的油酸含量较高。随着成熟度指数的增大,'城固32号'橄榄油中的硬脂酸、油酸、亚麻酸、SFA含量及MUFA/PUFA、油酸/亚油酸值呈降低趋势,亚油酸和UFA含量呈升高趋势,而'莱星'橄榄油中亚油酸、亚麻酸和SFA含量呈降低趋势,油酸和UFA含量及MUFA/PUFA、油酸/亚油酸值呈升高趋势,与钟诚等^[16]关于陇南地区'莱

星'和'城固 32 号'等品种橄榄油脂肪酸组成及含 量的研究结果相似。由图 1 可知,'城固 32 号'和 '莱星'橄榄油中油酸和亚油酸含量变化趋势相反, 油酸含量的降低和亚油酸含量的升高与油酸去饱和 酶的活性有关,该酶可以将油酸转化为亚油酸[17]。 油酸/亚油酸和 MUFA/PUFA 值不仅是鉴别橄榄油 品种的依据,也是判定橄榄油稳定性的一个重要参 数,比值越高说明橄榄油的稳定性越好[18]。本研究 中,'莱星'橄榄油较'城固 32 号'橄榄油具有更高 的油酸/亚油酸和 MUFA/PUFA 值,据此比值可鉴别 '莱星'和'城固 32 号'橄榄油。同时'城固 32 号' 橄榄油中油酸/亚油酸和 MUFA/PUFA 值随成熟度 指数的增大呈下降趋势,而'莱星'橄榄油与之相 反,呈上升趋势,这表明为了提高橄榄油的稳定性, 有效延长货架期,'城固32号'可在较低成熟度指 数时提早采收,而'莱星'可在较高成熟度指数时错 峰延后采收。

对不同成熟度指数的'城固32号'和'莱星'橄 榄油脂肪酸组成及含量进行 PCA 分析,结果见图 3。 由图 3 可知,2 个主成分的累积方差贡献率为 73.97%,说明提取的信息能反映原始数据大部分信 息。得分散点图的各象限中数据点分布越离散其差

异越大,越接近其差异越小。'城固 32 号'数据点 分布较离散,说明不同成熟度指数'城固 32 号'橄 榄油的脂肪酸组成及含量差异相对较大:而'莱星' 数据点分布相对集中,说明不同成熟度指数'莱星' 橄榄油的脂肪酸组成及含量差异较小:但'城固 32 号'和'莱星'数据点并未重合,彼此区分明显,表明 可以根据脂肪酸组成和含量有效区分不同成熟度指 数的'城固32号'和'莱星'橄榄油。



注:图中数字代表不同的果实成熟度指数。下同 图 3 基于脂肪酸组成及含量的 PCA 得分散点图

2.2 多酚类化合物组成与含量

'城固32号'和'莱星'橄榄油中多酚类化合物 的组成及含量随成熟度指数的变化情况见表3。

表 3 橄榄油中多酚类化合物的组成及含量随成熟度指数的变化情况($\bar{x} \pm s, n = 3$)

| 橄榄油 | 成熟度 | 含量/(mg/kg) | | | | | | |
|---------|------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 指数 | 羟基酪醇 | 酪醇 | 香草酸 | 木犀草苷 | 橄榄苦苷 | 木犀草素 | 总酚 |
| 城固 32 号 | 1.53 | 3.77 ± 0.07i | 12.97 ± 0.37k | 0.66 ± 0.01 a | 0.22 ± 0.03 a | $5.92 \pm 0.05 e$ | n. d. | 78.69 ± 1.05 g |
| | 2.19 | $0.98\pm0.05\mathrm{d}$ | $8.68 \pm 0.51i$ | $1.09 \pm 0.05 \rm{b}$ | $0.22 \pm 0.00a$ | $3.46 \pm 0.04 d$ | $0.23\pm0.03\mathrm{de}$ | $72.50\pm 1.03{\rm de}$ |
| | 2.76 | $0.45 \pm 0.03\mathrm{b}$ | $4.78 \pm 0.18 f$ | $1.47\pm0.06\mathrm{d}$ | $0.22 \pm 0.01a$ | $1.27\pm0.07\mathrm{abc}$ | $0.05 \pm 0.03 ab$ | $60.85 \pm 0.87\mathrm{b}$ |
| | 3.42 | $1.13\pm0.12\mathrm{ef}$ | $3.83\pm0.37\mathrm{cde}$ | $1.70\pm0.20\mathrm{e}$ | 0.22 ± 0.03 a | $6.08 \pm 0.12e$ | $0.47 \pm 0.15 f$ | 75.60 \pm 0.28f |
| | 4.07 | 1.35 ± 0.03 g | $3.12\pm0.15\mathrm{bc}$ | 2.19 ± 0.06 g | $0.22 \pm 0.00a$ | $12.43 \pm 2.65 g$ | $0.60 \pm 0.02 \mathrm{g}$ | $82.89 \pm 0.21 h$ |
| | 5.01 | $0.64\pm0.01\mathrm{c}$ | $2.84 \pm 0.21 \mathrm{b}$ | $2.63 \pm 0.04 h$ | $0.22 \pm 0.04a$ | $6.67 \pm 0.28e$ | 0.58 ± 0.03 g | $73.65 \pm 0.56\mathrm{e}$ |
| | 6.12 | $2.04 \pm 0.04 h$ | $4.47 \pm 0.20 ef$ | $2.04 \pm 0.07 f$ | $0.22 \pm 0.05 a$ | $34.96 \pm 0.41 i$ | $0.87 \pm 0.07 h$ | $64.70 \pm 0.00{\rm c}$ |
| | 6.90 | $0.58\pm0.02\mathrm{c}$ | $3.41\pm0.18\mathrm{bcd}$ | $2.21 \pm 0.12g$ | $0.22 \pm 0.00a$ | $0.36 \pm 0.16 ab$ | $1.02 \pm 0.08i$ | $54.66 \pm 0.28a$ |
| 莱星 | 1.67 | 0.37 ± 0.03 b | 12.39 ± 1.01k | 1.08 ± 0.02 b | 0.22 ± 0.01a | 1.83 ± 0.07 c | $0.18 \pm 0.02 cd$ | 90. 13 ± 0. 19i |
| | 2.66 | $1.06\pm0.06\mathrm{de}$ | 10.23 ± 0.37 j | $1.06 \pm 0.04 \rm{b}$ | $0.22 \pm 0.02a$ | $8.57 \pm 0.50 f$ | $0.25\pm0.03\mathrm{de}$ | 65. 11 $\pm 0.22c$ |
| | 3.50 | $0.26 \pm 0.01a$ | $4.47\pm0.56\mathrm{ef}$ | $1.24\pm0.18\mathrm{c}$ | $0.22 \pm 0.03 a$ | $1.23\pm0.10\mathrm{abc}$ | $0.18\pm0.04\mathrm{cd}$ | 76.56 ± 0.64 f |
| | 3.87 | $0.37 \pm 0.03\mathrm{b}$ | 6.58 ± 0.53 g | $1.32\pm0.05\mathrm{c}$ | $0.22 \pm 0.04a$ | $3.83 \pm 0.69 d$ | $0.32 \pm 0.05\mathrm{e}$ | $71.39 \pm 1.18\mathrm{d}$ |
| | 4.01 | $0.24 \pm 0.00a$ | $3.90\pm0.39\mathrm{de}$ | $1.51\pm0.09\mathrm{d}$ | $0.22 \pm 0.05 a$ | n. d. | $0.10\pm0.02\mathrm{bc}$ | $54.37 \pm 0.55a$ |
| | 4.72 | $0.24 \pm 0.00a$ | $1.72 \pm 0.31a$ | $1.26\pm0.08\mathrm{c}$ | 0.22 ± 0.03 a | n. d. | $0.16\pm0.05\mathrm{cd}$ | $61.83 \pm 0.28\mathrm{b}$ |
| | 5.92 | $0.43 \pm 0.05 \mathrm{b}$ | $4.52 \pm 0.29 ef$ | $1.26\pm0.10\mathrm{c}$ | $0.22 \pm 0.01a$ | $1.70\pm0.22\mathrm{bc}$ | $0.54\pm0.06\mathrm{fg}$ | $60.81 \pm 0.32\mathrm{b}$ |
| | 6.57 | $1.18 \pm 0.07 f$ | $7.86 \pm 0.15 h$ | $1.82\pm0.06\mathrm{e}$ | $0.22 \pm 0.02a$ | 22.63 ± 1.22h | $0.93 \pm 0.07 hi$ | $71.74 \pm 0.32 de$ |

注:同列不同字母表示差异显著(P≤0.05), "n. d. "代表未检出。

由表 3 可知,'城固 32 号'和'莱星'橄榄油中, 主要多酚类化合物为羟基酪醇、酪醇和橄榄苦苷,而 香草酸、木犀草苷和木犀草素的含量相对较低,与其 他报道的研究结果相似[19-20]。'城固 32 号'和'莱

星'橄榄油中橄榄苦苷含量分别为 0.36~34.96 mg/kg 和未检出~22.63 mg/kg,'莱星'在成熟度指 数为4.01 和4.72 时未检测到橄榄苦苷,可能是果 实含水量导致此时多酚类物质的分配不同, Alloggio 等^[21]的研究也证实这一点。'城固 32 号'和'莱星'橄榄油中羟基酪醇的含量分别为 0.45~3.77 mg/kg 和 0.24~1.18 mg/kg; 酪醇的含量分别为 2.84~12.97 mg/kg 和 1.72~12.39 mg/kg;香草酸的含量分别为 0.66~2.63 mg/kg 和 1.06~1.82 mg/kg;木犀草素与其他酚类化合物相比含量较低,分别为未检出~1.02 mg/kg 和 0.10~0.93 mg/kg,'城固 32 号'在成熟度指数为 1.53 时未检测到木犀草素;木犀草苷的含量在整个果实成熟过程中均为 0.22 mg/kg 左右。'城固 32 号'橄榄油中的总酚含量变化范围为 54.66~82.89 mg/kg,而'莱星'为 54.37~90.13 mg/kg。

橄榄油中多酚类化合物不仅可提高其抗氧化活性,也赋予了橄榄油特有的苦味,还会影响橄榄油的风味^[22]。由表 3 可知,随着成熟度指数的增大,2 个品种橄榄油中酪醇含量总体呈减少趋势,香草酸和木犀草素含量稍有增加,木犀草苷含量保持不变,羟基酪醇含量在'城固 32 号'中总体逐渐减少,而在'莱星'中总体逐渐增加,橄榄苦苷含量则呈现波动性变化。多酚类化合物的含量因油橄榄品种和果实成熟度指数的不同而存在差异,且这种差异与遗传有关^[23]。Baccouri等^[24]研究发现,总酚含量在果实发育期逐渐增加直至果实开始转色,而在果实成熟阶段逐渐减少。本研究发现,随着果实成熟度指数的增加,'城固 32 号'和'莱星'橄榄油中总酚含量总体均呈减小趋势。

对不同品种、不同成熟度指数的橄榄油多酚类 化合物组成及含量进行 PCA 分析,结果如图 4 所示。

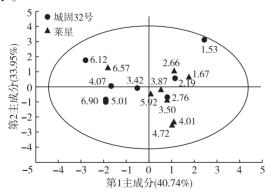


图 4 基于多酚类化合物组成及含量的 PCA 得分散点图

由图 4 可知,2 个主成分的累积方差贡献率为74.69%,说明提取的信息能反映原始数据的大部分信息。除成熟度指数为 2.76 的'城固 32 号'和成熟度指数为 3.50 的'莱星'及成熟度指数分别为5.01 和 6.90 的'城固 32 号'数据点存在一定程度的重合外,其余各数据点间的离散程度较大,彼此区

分明显,表明可以根据多酚类化合物组成及含量区分不同成熟度指数的'城固 32 号'橄榄油或不同成熟度指数的'莱星'橄榄油。

2.3 风味属性

橄榄油风味是判定橄榄油感官品质的重要依据,E-Nose 的 10 种金属氧化物半导体传感器对橄榄油中风味物质产生的信号雷达图如图 5 所示。

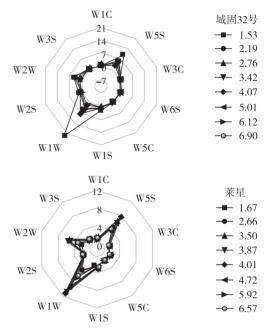


图 5 橄榄油的风味物质信号响应值随成熟度指数的变化

由图5可知,'城固32号'和'莱星'橄榄油在 不同成熟度指数时的信号响应值存在差异,且橄榄 油风味物质的 E-Nose 信号响应值随油橄榄成熟度 指数的升高而明显降低,与 Kalua 等[25]关于果实成 熟状态、品种和化学成分对橄榄油风味影响的研究 结果相似。本研究中W1W、W2W和W5S传感器在 不同成熟度指数的橄榄油中信号响应值最强,表明 这3种传感器对橄榄油顶空气体的信号响应最敏 感。而W1S、W1C、W6S、W2S和W3S传感器信号响 应值在不同成熟度指数的橄榄油中较 W1W、W2W 和 W5S 传感器敏感度稍低,也存在部分差异。'城 固 32 号'和'莱星'橄榄油在传感器 W1W 信号响应 值范围分别为 2.62~22.79 和 4.37~10.77, W2W 信号响应值范围分别为 1.47~5.24 和 2.16~ 6. 21, W5S 信号响应值范围分别为 2. 99~10. 16 和 4.30~7.74, W1S 信号响应值范围分别为 1.63~ 2.61 和 1.81 ~ 2.41, W1C 信号响应值范围分别为 0.61~0.85 和 0.75~0.86, W6S 信号响应值范围分 别为 1.03~1.26 和 1.14~1.33, W2S 信号响应值 范围分别为 1.20~2.01 和 1.11~1.27, W3S 信号 响应值范围分别为 1.00~1.11 和 1.02~1.05。 W1W信号响应值在不同成熟度指数时的变化较W2W和W5S更为明显。成熟度指数为1.53的'城固32号'橄榄油E-Nose的W1W和W5S信号响应值强于成熟度指数为1.67的'莱星'橄榄油,这可能归因于'城固32号'在此成熟度指数时含有较高含量的羟基酪醇、酪醇和橄榄苦苷等酚类化合物,与Bendini等^[26]有关不同酚类化合物含量的橄榄油与其感官特性的相关性研究报道结果一致。

对'城固32号'和'莱星'橄榄油的风味物质进行PCA分析,结果如图6所示。

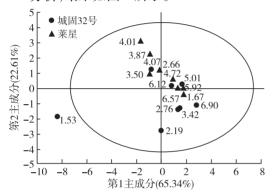


图 6 基于风味属性的 PCA 得分散点图

由图 6 可知,2 个主成分的累积方差贡献率为87.95%,说明提取的信息能反映原始数据大部分信息。不同成熟度指数的'城固 32 号'和'莱星'橄榄油数据点分布较离散,彼此区分明显。综合 Haddi等^[27]利用 E - Nose 并结合 PCA 和 LDA 分析区分不同产地橄榄油以及田维芬等^[28]基于 E - Nose 和GC - MS 研究不同品牌橄榄油挥发性风味物质的结果,可以利用风味物质的 E - Nose 信号响应值差异结合 PCA 分析来区分不同成熟度指数的'城固 32号'橄榄油或不同成熟度指数的'莱星'橄榄油。

3 结 论

油橄榄品种和成熟度指数影响橄榄油的脂肪酸、酚类化合物及风味属性。'城固 32 号'和'莱星'橄榄油的主要脂肪酸是油酸、硬脂酸、亚油酸和亚麻酸,其含量随成熟度指数发生变化,除亚麻酸外,其余脂肪酸含量均在 GB/T 23347—2009《橄榄油、油橄榄果渣油》规定的标准范围内。在研究的成熟度指数范围内,'莱星'橄榄油较'城固 32 号'橄榄油具有更高的 MUFA/PUFA 和油酸/亚油酸值,其储运稳定性更好,货架期更长。同时,可用油酸/亚油酸和 MUFA/PUFA 值区分'城固 32 号'和'莱星'橄榄油。成熟度指数对橄榄油酚类化合物含量的影响因品种而异,但木犀草苷含量基本不受果实成熟度指数的影响。橄榄油风味物质的 E - Nose 信号响应值随油橄榄果实成熟度指数的升高而明显降

低。利用橄榄油中脂肪酸和酚类化合物的组成与含量以及风味属性的信号响应值差异结合 PCA 分析可有效鉴别和区分不同成熟度指数的'城固 32 号'和'莱星'橄榄油。

参考文献:

- [1] SU C, SUN J, ZHU W, et al. History, distribution, and potential of the olive industry in China: a review [J]. Sustainability, 2018, 10 (5): 1426-1445.
- [2] 于小飞. 中国油橄榄产业发展概况与对策[J]. 陕西林业科技, 2018, 46(1): 81-83.
- [3] 韩县银. 地中海特产长成陇南致富树——陇南油橄榄产业发展纪实[N]. 陇南日报, 2018-08-16(2).
- [4] PORTARENA S, ANSELMI C, ZADRA C, et al. Cultivar discrimination, fatty acid profile and carotenoid characterization of monovarietal olive oils by Raman spectroscopy at a single glance [J]. Food Control, 2019, 96; 137 145.
- [5] SOUSA A, MALHEIRO R, CASAL S, et al. Antioxidant activity and phenolic composition of Cv. Cobrançosa olives affected through the maturation process[J]. J Funct Food, 2014, 11: 20 - 29.
- [6] VISIOLI F, GALLI C. Biological properties of olive oil phytochemicals [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2002, 42 (3): 209-221.
- [7] SORCI THOMAS M, WILSON M D, JOHNSON F L, et al. Studies on the expression of genes encoding apolipoproteins B100 and B48 and the low density lipoprotein receptor in nonhuman primates. Comparison of dietary fat and cholesterol [J]. J Biol Chem, 1989, 264 (15): 9039 - 9045.
- [8] PÉEREZ A G, DE LA ROSA R, PASCUAL M, et al. Assessment of volatile compound profiles and the deduced sensory significance of virgin olive oils from the progeny of Picual × Arbequina cultivars[J]. J Chromatogr A, 2016, 1428: 305 - 315.
- [9] PISCOPO A, ZAPPIA A, DE BRUNO A D, et al. Effect of the harvesting time on the quality of olive oils produced in Calabria[J/OL]. Eur J Lipid Sci Technol, 2018, 120 (7): 1700304 [2021 - 02 - 10]. https://doi. org/10. 1002/ejlt.201700304.
- [10] 向春蓉. 凉山引进油橄榄品种果实含油率及初榨橄榄油的品质分析[D]. 四川 雅安:四川农业大学, 2017.
- [11] 程子彰, 贺靖舒, 占明明, 等. 油橄榄果生长与成熟过程中油脂的合成[J]. 林业科学, 2014, 50 (5): 123-131.
- [12] 闫辉强,马君义,吕孝飞,等. GC-MS与E-Nose结合 PCA和 HCA用于陇南橄榄油品质研究[J].中国油脂,2020,45(2):44-49,58.

- [13] 后春静,周娅琼,马君义,等.陇南油橄榄'阿尔波萨纳'果实表型性状及主要功能成分的动态变化[J].中国油脂,2019,44(12);32-38.
- [14] 张东, 薛雅琳, 朱琳, 等. 我国油橄榄果及初榨橄榄油 品质研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(2): 88-93.
- [15] ALOWAIESH B, SINGH Z, FANG Z, et al. Harvest time impacts the fatty acid compositions, phenolic compounds and sensory attributes of Frantoio and Manzanilla olive oil [J]. Sci Hortic, 2018,234: 74 – 80.
- [16] 钟诚, 王兴国, 金青哲, 等. 国内初榨橄榄油品质特性研究[J]. 中国油脂, 2013, 38 (10): 35-38.
- [17] CINQUANTA L, ESTI M, LA NOTTE E. Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage[J].
 J Am Oil Chem Soc, 1997,74 (10); 1259 – 1264.
- [18] 赵梦炯,姜成英,吴文俊,等.油橄榄果实不同时期色 泽和脂肪酸含量的动态变化[J].河北科技师范学院 学报,2018,32(1):25-28.
- [19] DE MEDINA V S, PRIEGO CAPOTE F, DE CASTRO M D L. Characterization of monovarietal virgin olive oils by phenols profiling[J]. Talanta, 2015, 132; 424 - 432.
- [20] MANAI DJEBALI H, KRICHÈNE D, OUNI Y, et al. Chemical profiles of five minor olive oil varieties grown in central Tunisia [J]. J Food Compos Anal, 2012, 27 (2): 109 119.
- [21] ALLOGGIO V, CAPONIO F. The influence of olive paste preparation techniques on the quality of olive oil. II. Evolution of phenolic substances and some quality parameters referred to the ripening of drupes in virgin olive oil from the Coratina cv. [J]. Riv Ital Sost Grasse, 1997, 74: 443 447.

- [22] MORELLÓ J, ROMERO M, RAMO T, et al. Evaluation of *l* phenylalanine ammonia lyase activity and phenolic profile in olive drupe (*Olea europaea* L.) from fruit setting period to harvesting time [J]. Plant Sci, 2005, 168(1): 65 72.
- [23] VINHA A F, FERRERES F, SILVA B M, et al. Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): influences of cultivar and geographical origin [J]. Food Chem, 2005, 89(4): 561 – 568.
- [24] BACCOURI O, GUERFEL M, BACCOURI B, et al. Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening [J]. Food Chem, 2008, 109(4): 743-754.
- [25] KALUA C M, ALLEN M S, BEDGOOD D R, et al. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review [J]. Food Chem, 2007, 100 (1): 273-286.
- [26] BENDINI A, CERRETANI L, CARRASCO PANCORBO A, et al. Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade[J]. Molecules, 2007, 12(8): 1679 1719.
- [27] HADDI Z, AMARI A, ALI A O, et al. Discrimination and identification of geographical origin virgin olive oil by an e-nose based on MOS sensors and pattern recognition techniques[J]. Procedia Eng, 2011, 25: 1137-1140.
- [28] 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, 38(7): 285-292.

・信息・

热烈祝贺《中国油脂》被英国食品科学技术文摘(FSTA®)数据库收录

[本刊讯]《中国油脂》从2021年第1期开始被英国食品科学技术文摘(FSTA®)数据库收录。

FSTA 是国际食品信息服务中心(IFIS, International Food Information Service)出版的食品科学与健康技术文献的重要数据库,其已收录超过150万条的记录,文献最早可回溯至1969年,每年新增约7万条记录。FSTA 收录了全世界66个国家出版的、以40余种语言发表的与食品、饮料及营养科学和技术相关的原始文献的英文文摘索引及部分全文链接,收录文献类型涵盖期刊(5450多种期刊,其中1100余种为现刊)、书籍、会议、报告、论文、专利、标准及法规的食品方面的文献资料,涉及有关食品科学、食品技术以及与食品相关的人类营养方面的理论及应用研究的文献。人选FSTA数据库,对扩大我刊在国际粮油食品科技研究领域的影响力起到积极的推动作用。