

云南省不同引种地油橄榄果制取的油脂 脂肪酸组成和角鲨烯含量分析

李勇杰, 耿树香, 吴涛, 刘娇

(云南省林业和草原科学院, 昆明 650201)

摘要: 为了对云南省引种油橄榄优异种质资源提供理论依据, 收集云南省不同引种地不同品种的油橄榄果, 用索氏法提取橄榄油, 通过气相色谱法测定其脂肪酸组成及角鲨烯含量。结果表明: 不同引种地同一品种的橄榄油脂肪酸组成具有一定的相似性, 大多聚于一类; 不同品种橄榄油具有不同的脂肪酸组成, 同一品种不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成差异不大; 不同品种橄榄油中角鲨烯含量变化幅度较大, 最低值与最高值之间相差 8.2 mg/g。综上, 同一品种橄榄油的脂肪酸组成总体上具有一定的遗传稳定性, 不同品种橄榄油具有不同的脂肪酸组成, 且角鲨烯含量差异显著。

关键词: 油橄榄; 橄榄油; 脂肪酸; 角鲨烯; 气相色谱

中图分类号: TS222. +1; TS227 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2023)03-0135-005

Analysis of oil fatty acid composition and squalene content of olive fruit from different introduced areas in Yunnan

LI Yongjie, GENG Shuxiang, WU Tao, LIU Jiao

(Yunnan Academy of Forestry and Grassland Sciences, Kunming 650201, China)

Abstract: In order to provide theoretical basis for the introduction of excellent germplasm resources of olive in Yunnan province, the oil was extracted by Soxhlet method from olive fruit with different varieties from different introduced areas in Yunnan province, and the fatty acid composition and squalene content of the oil were determined by gas chromatography. The results showed that the fatty acid composition of the olive oil from the same variety of olive fruit from different introduced areas was similar and mostly clustered in one group. The olive oil from different varieties of olive fruit had different fatty acid compositions, but the differences in the fatty acid composition of the olive oil from the same variety of olive fruit at different maturity levels were not significant. The squalene content of the olive oil obtained from different varieties varied considerably, and the difference between the lowest value and the highest value was 8.2 mg/g. In conclusion, the fatty acid composition of olive oils from the same variety of olive fruit is generally genetically stable, and the olive oil from different varieties of olive fruit has different fatty acid compositions and significant differences in the content of squalene.

Key words: olive; olive oil; fatty acid; squalene; gas chromatography

收稿日期: 2021-12-21; 修回日期: 2022-09-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1001205); 云南省重大科技专项计划项目(202102AE090012); 云南省创新引导与科技型企业培育计划(202204BI090008)

作者简介: 李勇杰(1980), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事经济林良种选育与养分高效管理研究(E-mail) liyongjie107@126.com。

通信作者: 耿树香, 研究员, 博士(E-mail) 1016430670@qq.com。

橄榄油是以油橄榄鲜果为原料制取的油脂, 含有油橄榄果特有的香味及风味成分。研究表明, 橄榄油具有一定的药用功效, 其脂质功能成分可调节血小板活化因子(PAF)的活性, 从而有助于预防动脉粥样硬化的发生, 降低动脉粥样硬化发展的风险。橄榄油中的角鲨烯具有显著抗氧化、抗辐射, 参与胆固醇等人体内多种生物代谢反应, 强化免疫调节和

增强新陈代谢作用^[1-2]。因此,橄榄油被广泛应用于医疗保健品和化妆品等领域。

油脂的脂肪酸组成和脂质伴随物含量是评价油脂品质的重要指标。橄榄油的脂肪酸组成因品种而异,且果实成熟过程中的温度、光照等环境因素对其饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的平衡产生影响^[3-6],因而油橄榄果在不同成熟期的脂肪酸组成不断变化,脂肪酸类别的不同变化趋势可用于选择油橄榄果最佳收获期^[7-9]。另外,橄榄油中富含角鲨烯,含量远高于常见植物油花生油、大豆油和菜籽油^[8]。

在云南省,油橄榄虽属于较小众的经济作物,但近年来种植规模发展较快,在农村地区增收效果较好,产业发展潜力巨大。本文采集了云南省不同引种地不同品种的油橄榄果,分析了所制得橄榄油的脂肪酸组成及角鲨烯含量,以期云南省引种油橄榄优异种质资源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

油橄榄果,9—11月从云南省不同引种地采集,每个种质同品种果样从4棵不同树木的各个侧面手工采集约250 g,共约1 kg,于45℃烘干后置于干燥器中备用。

37种脂肪酸甲酯混标、角鲨烯标准品,国家标准物质中心;甲醇(色谱纯)、异辛烷(色谱纯)、氢氧化钾(优级纯)、硫酸氢钠(分析纯)、正己烷(色谱纯)。

FOSS索氏脂肪提取仪,日本岛津GC-2030气相色谱仪。

1.2 试验方法

1.2.1 橄榄油的提取

参照GB/T 14772—2008采用索氏法从油橄榄

果中提取橄榄油。

1.2.2 脂肪酸组成分析

取50 mg橄榄油于4 mL异辛烷中溶解,必要时可以微热使试样溶解,然后加入200 μL 2 mol/L的氢氧化钾-甲醇溶液,旋涡剧烈振摇30 s后静置至澄清。加入约1 g硫酸氢钠,旋涡剧烈振摇以中和氢氧化钾。待盐沉淀后,取上层溶液移至上样瓶中,待GC分析。

GC分析条件:DB-WAX极性色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);升温程序为起始温度50℃,保持1 min,以25℃/min升温至200℃,以3℃/min升温至230℃,保持18 min;进样口温度250℃;氢火焰离子化检测器温度250℃;柱流量1.0 mL/min;柱前压100 kPa;进样量1.0 μL;分流比20:1;载气为高纯氮气。

以保留时间定性,峰面积归一化法定量。

1.2.3 角鲨烯含量测定

参照LS/T 6120—2017采用GC法测定橄榄油中角鲨烯含量。GC分析条件:石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序为起始温度120℃,以3℃/min升温至280℃;进样口温度270℃;柱流量1.0 mL/min;柱前压100 kPa;进样量0.5 μL;分流比10:1;载气为高纯氮气。

2 结果与分析

2.1 同一品种不同引种地橄榄油脂脂肪酸组成

云南不同引种地10个油橄榄品种同一成熟度果实制取的橄榄油脂脂肪酸组成及含量如表1所示,脂肪酸聚类分析如图1所示。

表1 同品种不同引种地橄榄油脂脂肪酸组成及含量

样品 编号	品种	含量/%										
		棕榈酸	棕榈烯酸	硬脂酸	油酸	未知	亚油酸	亚麻酸	花生酸	SFA	MUFA	PUFA
1	HZ 豆果	18.41	3.09	1.50	53.47	4.44	17.29	0.66	0.31	20.22	56.56	17.95
2	YT 豆果	17.87	3.94	1.41	54.07	4.99	15.07	0.64	0.32	19.60	58.01	15.71
3	XJS 豆果	18.96	5.07	1.46	50.21	4.86	17.70	0.65	0.32	20.74	55.28	18.35
4	XY 豆果	19.60	4.25	1.53	51.06	4.56	17.07	0.61	0.33	21.46	55.31	17.68
5	KM 豆果	14.81	2.71	1.42	69.48	0	9.65	0.44	0.28	16.51	72.19	10.09
6	XGLL 豆果	14.63	2.22	1.44	70.30	0	9.71	0.52	0.31	16.38	72.52	10.23
7	HZ 鄂植8号	15.94	3.86	1.19	62.36	5.57	7.33	0.93	0.24	17.37	66.22	8.26
8	YT 鄂植8号	17.49	4.56	1.23	60.25	6.18	8.07	1.02	0.27	18.99	64.81	9.09
9	XJS 鄂植8号	17.44	4.56	1.24	60.65	5.53	8.33	0.98	0.26	18.94	65.21	9.31
10	DL 鄂植8号	17.79	4.08	1.33	61.87	4.50	8.43	0.72	0.26	19.38	65.95	9.15
11	XY 鄂植8号	17.80	4.42	1.33	60.58	5.44	8.38	0.83	0.17	19.30	65.00	9.21
12	KM 鄂植8号	15.94	4.73	1.20	64.54	5.65	5.76	0.80	0.27	17.41	69.27	6.56
13	XGLL 鄂植8号	16.00	3.64	1.25	66.32	4.89	5.54	0.78	0.27	17.52	69.96	6.32
14	XJS 佛奥	15.19	2.11	2.22	59.32	0	18.93	0.91	0.35	17.76	61.43	19.84

续表 1

样品 编号	品种	含量/%										
		棕榈酸	棕榈烯酸	硬脂酸	油酸	未知	亚油酸	亚麻酸	花生酸	SFA	MUFA	PUFA
15	YT 佛奥	13.94	1.56	1.75	63.97	0	15.04	0.81	1.63	17.32	65.53	15.85
16	XY 佛奥	15.50	1.57	1.96	60.03	3.18	15.34	0.70	0.11	17.57	61.60	16.04
17	KM 佛奥	12.48	1.31	2.07	72.02	0	10.15	0.57	0.32	14.87	73.33	10.72
18	HZ 皮瓜尔	15.50	1.97	2.08	72.56	0	5.44	0.83	0.36	17.94	74.53	6.27
19	YR 皮瓜尔	14.21	1.73	2.03	73.39	0	6.62	0.77	0.31	16.55	75.12	7.39
20	YT 皮瓜尔	13.14	1.11	2.03	78.14	0	2.76	0.87	0.35	15.52	79.25	3.63
21	DL 皮瓜尔	13.53	1.67	2.22	76.01	0	4.74	0.51	0.31	16.06	77.68	5.25
22	XY 皮瓜尔	15.63	2.26	2.13	67.14	0	10.07	0.92	0.33	18.09	69.40	10.99
23	XGLL 皮瓜尔	12.32	1.42	2.50	76.71	0	5.38	0.64	0.30	15.12	78.13	6.02
24	KM 皮瓜尔	13.74	2.02	1.98	73.81	0	6.30	0.69	0.30	16.02	75.83	6.99
25	HZ 柯基	12.39	1.05	2.16	73.89	0.02	8.46	0.63	0.39	14.94	74.94	9.09
26	YT 柯基	12.20	0.97	2.10	76.66	0	5.25	0.71	0.41	14.71	77.63	5.96
27	YR 柯基	12.47	1.04	2.21	76.23	0	4.50	0.67	0.49	15.17	77.27	5.17
28	XJS 柯基	13.05	1.30	2.16	73.97	0	7.41	0.76	0.42	15.63	75.27	8.17
29	XY 柯基	14.57	1.16	2.12	73.76	0	5.82	0.76	0.13	16.82	74.92	6.58
30	XGLL 柯基	11.07	1.04	2.10	77.88	0	6.16	0.66	0.36	13.53	78.92	6.82
31	KM 柯基	11.05	0.93	1.89	78.09	0	5.86	0.71	0.39	13.33	79.02	6.57
32	HZ 莱星	13.71	1.61	1.58	74.89	0	5.14	0.63	0.18	15.47	76.50	5.77
33	YT 莱星	14.65	1.56	1.58	70.75	3.19	5.75	0.75	0.18	16.41	72.31	6.50
34	YT 城固 32	15.75	1.32	1.58	55.45	2.74	19.36	1.32	0.32	17.65	56.77	20.68
35	XY 城固 32	17.45	1.71	1.84	47.31	3.18	25.03	1.62	0.33	19.62	49.02	26.65
36	HZ 巴尼亚	13.32	1.44	1.74	61.19	0	19.66	0.86	0.31	15.37	62.63	20.52
37	KM 巴尼亚	11.47	1.20	1.59	67.57	0	16.00	0.69	0.33	13.39	68.77	16.69
38	HZ 云台	17.20	2.26	2.40	64.89	0	10.22	0.89	0.37	19.97	67.15	11.11
39	YT 云台	10.96	0.46	1.93	73.45	0	9.52	1.54	0.27	13.16	73.91	11.06
40	HZ 科拉蒂	12.36	0.57	1.68	70.97	0	12.23	0.73	0.36	14.40	71.54	12.96
41	XY 科拉蒂	13.17	0.67	1.63	67.84	0	13.75	0.74	0.65	15.45	68.51	14.49

注:HZ 为会泽;YT 为峨山;XJS 为小尖山;XY 为欣源;KM 为昆明;XGLL 为香格里拉;DL 为大理;YR 为永仁

由表 1 和图 1 可见,会泽、峨山、小尖山和欣源 4 个引种地‘豆果’橄榄油的脂肪酸组成具有相似性,油酸含量为 50.21%~54.07%,油酸与亚油酸之间有一色谱峰未能在 37 种脂肪酸甲酯混标中定性,含量为 4.44%~4.99%,亚油酸含量为 15.07%~17.70%,UFA 含量在 72% 以上,而昆明和香格里拉的‘豆果’橄榄油脂肪酸组成具有相似性,油酸含量分别为 69.48%、70.30%,亚油酸含量分别为 9.65%、9.71%,UFA 含量在 82% 以上,与其他 4 个引种地的‘豆果’橄榄油脂肪酸组成相比,变异较大的为油酸与亚油酸之间的未定性色谱峰。昆明与香格里拉‘豆果’橄榄油聚于一类,其他 4 个引种地的‘豆果’橄榄油聚于一类。7 个引种地‘鄂植 8 号’橄榄油的脂肪酸组成具有相似性,油酸含量为 60.25%~66.32%,油酸与亚油酸之间有一色谱峰未能在 37 种脂肪酸甲酯混标中定性,含量为 4.50%~6.18%,亚油酸含量为 5.54%~8.43%,UFA 含量均在 73% 以上,7 个引种地‘鄂植 8 号’橄

榄油均聚于一类。4 个引种地‘佛奥’橄榄油有 3 个引种地的聚于一类,昆明‘佛奥’橄榄油具有较高含量的油酸,与其他高油酸品种如会泽、小尖山的‘柯基’,昆明、香格里拉的‘豆果’,峨山的‘云台’‘莱星’橄榄油聚于一类。7 个引种地‘皮瓜尔’橄榄油中,香格里拉、大理与峨山的‘皮瓜尔’橄榄油具有相似脂肪酸组成,聚于一类,会泽、昆明及永仁的‘皮瓜尔’橄榄油聚于一类,而欣源‘皮瓜尔’橄榄油油酸含量最低,与会泽的‘云台’橄榄油聚于一类,油酸含量均低于 70%。7 个引种地‘柯基’橄榄油均属于高油酸型,其中峨山、永仁、昆明和香格里拉的‘柯基’橄榄油聚于一类,会泽与小尖山的聚于一类,而欣源的‘柯基’橄榄油油酸含量最低,与会泽的‘皮瓜尔’‘莱星’及昆明、永仁的‘皮瓜尔’橄榄油聚于一类。其余 5 个油橄榄品种(‘莱星’‘城固 32’‘巴尼亚’‘云台’‘科拉蒂’),由于样本容量较小,均只有 2 个不同引种地的收集样,除会泽、欣源‘科拉蒂’橄榄油具有相似

脂肪酸组成而聚于一类外,其余4个品种的2个不同引种地的橄榄油均分布于不同亚类。以上研究结果说明同一品种橄榄油的脂肪酸组成总体上具有一定的遗传稳定性。

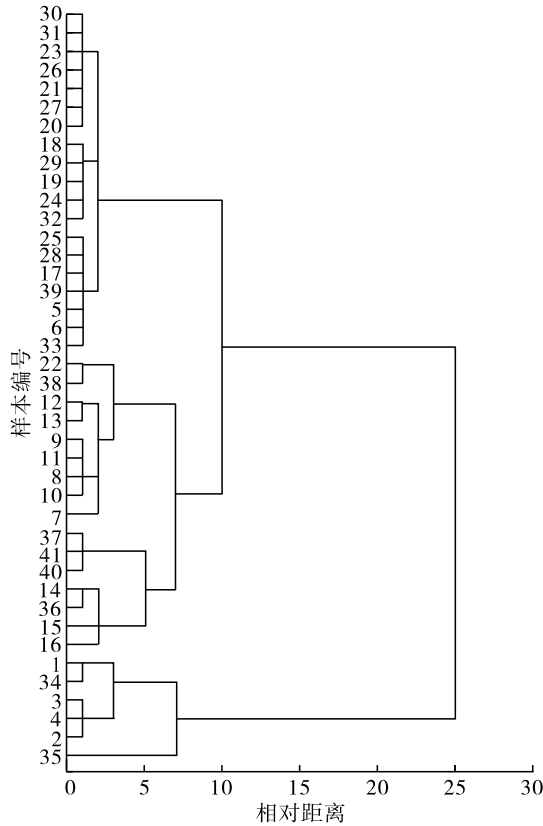


图1 不同品种不同引种地橄榄油脂肪酸聚类图

2.2 不同品种不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成

表2为同一引种地4个品种4个成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成及含量。

由表2可知,‘鄂植8号’4个不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油中PUFA含量均较低,SFA中棕榈酸含量较高(易导致橄榄油在低温时结晶),其中未知组分含量在3.50%~5.08%之间,在其他3个品种的橄榄油中未见这一组分,且这一特殊组分随成熟度升高而逐渐降低,另外,油酸和亚油酸含量均随着成熟度的升高呈先降后升的变化趋势。随油橄榄果成熟度的提高,‘豆果’橄榄油中油酸含量和MUFA含量逐渐降低,而PUFA含量逐渐升高。‘柯基’橄榄油中油酸含量达70%以上,属高油酸型,而PUFA含量较低,具有一定的耐贮藏性。4个品种橄榄油具有不同的脂肪酸组成,但同一品种不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成差异不大。‘豆果’和‘皮瓜尔’4个成熟度油橄榄果制取的橄榄油中油酸含量随成熟度增加而降低,而‘柯基’橄榄油中油酸含量随成熟度增加而增加,这可能与油橄榄果实油脂积累过程中的关键调节基因有关,在不同生态环境及成熟度中不同品种表达量不同。总体而言,不同品种橄榄油具有不同的脂肪酸组成,同一品种不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成差异不大。

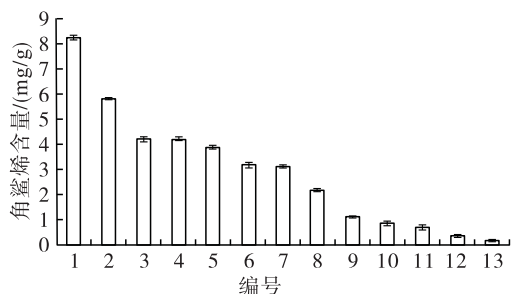
表2 4个品种4个成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成及含量

品种	成熟度	含量/%										
		棕榈酸	棕榈烯酸	硬脂酸	油酸	未知	亚油酸	亚麻酸	花生酸	SFA	MUFA	PUFA
鄂植8号	1	20.20	2.84	1.31	60.97	5.08	5.00	0.45	0.29	21.80	63.81	5.45
	2	19.44	3.15	1.44	60.70	4.15	4.86	0.48	0.41	21.29	63.85	5.34
	3	25.83	2.96	1.38	58.25	3.72	4.22	0.23	0.25	27.46	61.21	4.45
	4	20.92	3.37	1.31	61.49	3.50	5.07	0.35	0.25	22.48	64.86	5.42
豆果	1	18.47	2.15	1.49	56.98	0	12.36	0.33	0.35	20.31	59.13	12.69
	2	18.18	3.16	1.53	55.99	0	13.27	0.31	0.36	20.07	59.15	13.58
	3	18.95	4.50	1.46	51.98	0	15.53	0.27	0.32	20.73	56.48	15.80
	4	17.40	4.98	1.43	50.33	0	18.02	0.26	0.31	19.14	55.31	18.28
皮瓜尔	1	13.14	1.11	2.03	78.14	0	2.76	0.87	0.35	15.51	79.25	3.63
	2	13.53	1.67	2.22	76.01	0	4.74	0.51	0.31	16.06	77.68	5.24
	3	13.74	2.02	1.98	73.81	0	6.30	0.69	0.30	16.02	75.82	6.99
	4	15.63	2.26	2.13	67.14	0	10.07	0.92	0.33	18.10	69.40	10.99
柯基	1	14.57	1.16	2.12	73.76	0	5.82	0.76	0.13	16.81	74.92	6.58
	2	12.20	0.97	2.10	76.66	0	5.25	0.71	0.41	14.72	77.63	5.96
	3	11.07	1.04	2.10	77.88	0	6.16	0.66	0.36	13.54	78.92	6.82
	4	11.05	0.93	1.89	78.09	0	5.86	0.71	0.39	13.32	79.01	6.57

注:成熟度1的果皮呈黄绿色;成熟度2的1/2果皮转为红色;成熟度3的果皮转为黑色,但果肉为白色;成熟度4的果皮为黑色,1/2果肉转为红色

2.3 不同品种橄榄油的角鲨烯含量

图2为采自同一引种地、同一成熟度不同品种油橄榄果制取的橄榄油中角鲨烯含量。



注:1. 阿斯;2. 鄂植8号;3. 小苹果;4. Kor-S;5. 皮瓜尔;6. 科拉蒂;7. 佛奥;8. 城固32;9. 九峰6号;10. 卡林;11. 贝拉;12. 豆果;13. 莱星

图2 不同品种橄榄油的角鲨烯含量

由图2可见,角鲨烯含量最高的为‘阿斯’橄榄油,含量为8.3 mg/g,角鲨烯含量最低的为‘莱星’橄榄油,含量为0.1 mg/g,角鲨烯含量较高的品种有‘阿斯’‘鄂植8号’‘小苹果’‘Kor-S’‘皮瓜尔’‘科拉蒂’‘佛奥’‘城固32号’等8个品种,其他5个品种的角鲨烯含量相对较低,在0.1~1.1 mg/g之间,说明不同品种橄榄油中角鲨烯含量差异显著。

3 结论

云南省不同引种地的同一品种橄榄油脂肪酸组成具有一定的相似性,大多聚于一类,同一品种橄榄油中的脂肪酸组成总体上具有一定的遗传稳定性。另外,同一品种不同成熟度油橄榄果制取的橄榄油脂肪酸组成差异不大。不同品种橄榄油中角鲨烯含量差异显著。

参考文献:

- [1] RONDANINI D P, CASTRO D N, SEARLES P S, et al. Contrasting patterns of fatty acid composition and oil accumulation during fruit growth in several olive varieties and locations in a non - Mediterranean region [J]. *Eur J Agron*, 2014, 52(1): 237 - 246.
- [2] BELTRÁN G, BUCHELI M E, AGUILERA M P, et al. Squalene in virgin olive oil: screening of variability in olive cultivars [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, 118(8): 1 - 4.
- [3] 金英姿,葛亮. 橄榄油的营养成分及其保健功能[J]. *农产品加工:学刊*, 2012(6): 94 - 96.
- [4] 柏云爱,宋大海,张富强,等. 油茶籽油与橄榄油营养价值的比较[J]. *中国油脂*, 2008, 33(3): 39 - 41.
- [5] 于长青. 橄榄油的化学成分对人体的营养价值[J]. *食品科技*, 2000(2): 59 - 60.
- [6] CAPONIO F, GOMES T, PASQUALONE A. Phenolic compounds in virgin olive oils: influence of the degree of olive ripeness on organoleptic characteristics and shelf - life [J]. *Eur Food Res Technol*, 2001, 212(3): 329 - 333.
- [7] BELTRAN G, DEL RIO C, SANCHEZ S, et al. Influence of harvest date and crop yield on the fatty acid composition of virgin olive oils from cv. Picual [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 3434 - 3440.
- [8] 肖友国. 植物油脂中生物活性成分的研究与展望[J]. *粮食与食品工业*, 2006, 13(4): 1 - 5.
- [9] FERRARA L A, RAIMONDI A S, EPISCOPO L, et al. Olive oil and reduced need for antihypertensive medications [J]. *Arch Int Med*, 2000, 160: 837 - 842.
- [10] accumulation [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2020, 192(3): 734 - 750.
- [11] HU S L, WANG D M, HONG J. A simple method for beta - glucosidase immobilization and its application in soybean isoflavone glycosides hydrolysis [J]. *Biotechnol Bioproc Eng*, 2018, 23: 39 - 48.
- [12] 孙杰心. 固态发酵法制备大豆异黄酮甙元的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2005.
- [13] 李丹,李晓磊,李荣和. 纤维素酶水解大豆异黄酮糖苷混合物的抗氧化活性[J]. *食品研究与开发*, 2008(8): 1 - 4.
- [14] 高荣海,赵秀红,刘长江. 大豆异黄酮糖苷酶法水解工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2008(2): 18 - 20.
- [15] 周文红,郭咪咪,毕艳红,等. 酶解制备苷元型大豆异黄酮[J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 100 - 104.
- [13] AMANDA R A D Á, LÍVIA D D Q, DANIELLE B L, et al. Enhanced estrogenic effects of biotransformed soy extracts [J]. *J Funct Foods*, 2018, 48: 117 - 124.
- [14] YANG S, WANG L, YAN Q, et al. Hydrolysis of soybean isoflavone glycosides by a thermostable β - glucosidase from *Paecilomyces thermophila* [J]. *Food Chem*, 2009, 115(4): 1247 - 1252.
- [15] ZHU Y, WANG Z, ZHANG L. Optimization of lactic acid fermentation conditions for fermented tofu whey beverage with high - isoflavone aglycones [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2019, 111: 211 - 217.
- [16] ANGELOTTI J, DIAS F, SATO H H, et al. Improvement of aglycone content in soy isoflavones extract by free and immobilized β - glucosidase and their effects in lipid

(上接第115页)