

# 初榨橄榄油中多酚类化合物含量随油橄榄果生长发育的累积变化

张宏杰<sup>1</sup>, 马君义<sup>1</sup>, 吕孝飞<sup>1</sup>, 缪欣<sup>1</sup>, 郭俊炜<sup>1</sup>, 邓煜<sup>2</sup>

(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 陇南 746000)

**摘要:**旨在为甘肃陇南橄榄油的质量评价和油橄榄鲜果采收时间提供指导, 探究了不同品种初榨橄榄油(VOO)中多酚类化合物(PPs)随油橄榄果生长发育的累积变化。以甘肃陇南不同成熟度的8个品种油橄榄鲜果为原料, 采用压榨法获得VOO, 利用反相高效液相色谱法同时测定VOO中的9种PPs含量。结果表明:VOO中总多酚的含量主要由酪醇和橄榄苦苷决定, 橄榄苦苷是含量最高的PPs, 且其含量随油橄榄果成熟度指数(MI)变化最明显;VOO中木犀草苷含量均较低, 阿魏酸和芹菜素仅在个别品种中检测到, 芦丁在所测油品中均未检测到;‘阿斯’‘鄂植8号’‘中山24号’和‘佛奥’4个品种VOO的PPs评估数据表现良好, 分别在MI为0~1.0、2.0~4.0、0~2.0和5.0~7.0表现最佳, 建议这4个品种油橄榄鲜果的采收时间分别为9月下旬、11月上旬、9月下旬至10月上旬以及11月下旬, 而‘切姆拉尔’VOO在PPs种类和总含量等评估数据中表现不佳。综上, 可以依据不同MI的油橄榄鲜果制备的VOO中多酚含量, 尤其是酪醇和橄榄苦苷含量, 确定不同品种油橄榄鲜果的采收时间, 并进行VOO的品质评价。

**关键词:**初榨橄榄油;反相高效液相色谱法;多酚类化合物;成熟度指数;累积

中图分类号:TS255.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)05-0048-06

## Cumulative changes in the content of polyphenols in virgin olive oils with the growth and development of olive fruits

ZHANG Hongjie<sup>1</sup>, MA Junyi<sup>1</sup>, LYU Xiaofei<sup>1</sup>, MIAO Xin<sup>1</sup>,  
GUO Junwei<sup>1</sup>, DENG Yu<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The cumulative changes in the contents of polyphenols (PPs) in virgin olive oils (VOO) with the growth and development of olive fruits were investigated so as to provide the guidance for olive oil quality evaluation and fresh olive fruits harvest. The VOO were extracted by pressing from 8 varieties of fresh olive fruits with different maturity in Longnan, Gansu Province. The contents of 9 kinds of PPs in VOO were simultaneously determined by reversed phase - high performance liquid chromatography (RP - HPLC). The results showed that the content of total polyphenols in VOO was mainly determined by tyrosol and oleuropein. The oleuropein content was the highest, and its content changed most obviously with olive maturity index (MI). Luteolin content in VOO was lower, and ferulic acid and apigenin were detected only in a few varieties, while rutin was not detected in all detected VOO. The evaluation data of

收稿日期:2023-02-03;修回日期:2024-02-01

基金项目:甘肃省基础研究创新群体计划项目(1506RJIA116)

作者简介:张宏杰(1994),男,在读硕士,研究方向为植物化学与资源利用(E-mail)2021212734@nwnu.edu.cn。

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

PPs in VOO extracted from the fresh olive fruits of Ascolana Tenera, Ezhi - 8, Zhongshan - 24 and Frantoio were good, with the best performance at MI of 0 - 1.0, 2.0 - 4.0, 0 - 2.0 and 5.0 - 7.0, respectively. These four olive fruits varieties were suggested to be harvested in late September, early

November, late September to early October and late November respectively. While the comprehensive data of Chemlal performed poorly combined in terms of polyphenols species and total content. In conclusion, the harvest time of fresh olive fruits of different olive varieties can be determined according to the content of olive polyphenols especially tyrosol and oleuropein in different MI, and the quality of olive oil can also be evaluated by the contents of polyphenols.

**Key words:** virgin olive oil; reversed phase – high performance liquid chromatography; polyphenols; maturity index; cumulation

初榨橄榄油是采用物理方式直接从油橄榄 (*Olea europaea* L.) 鲜果中制取的无任何添加剂的油品<sup>[1]</sup>,其化学成分由 98.5% 的皂化部分和 1.5% 不皂化部分组成<sup>[2]</sup>,其中不皂化部分包括多酚类化合物 (PPs)、甾醇、维生素 E、类胡萝卜素、角鲨烯和挥发性成分等<sup>[3-5]</sup>。橄榄油被公认为是最有益健康的食用油之一,享有“液体黄金”和“植物油皇后”的美誉。PPs 是油橄榄果中重要的次生代谢产物,也是橄榄油中最重要的天然抗氧化物质<sup>[6-7]</sup>,对油品的色泽、滋味和保质期均有影响<sup>[8]</sup>。橄榄油中的 PPs 主要包括酚醇(酪醇、羟基酪醇和松脂醇)、酚酸(香草酸、阿魏酸、肉桂酸、咖啡酸和对香豆酸)、酚醛(香兰素)、环烯醚萜类化合物(橄榄苦苷及其衍生物)和类黄酮(芦丁、芹菜素、木犀草素、木犀草苷和芹菜素-7-葡萄糖苷)等<sup>[9]</sup>,其含量和种类因油橄榄品种、成熟度、地理来源、基因、气候及灌溉等条件的不同而存在差异<sup>[10-11]</sup>。PPs 是评价橄榄油口感和营养价值的重要指标,一般来说,PPs 含量越高,橄榄油的品质也越好,其在抗氧化、抗自由基损害以及防止油变质等方面具有显著优势,因此利用 PPs 的评估数据可以准确且迅速地为目标品种的橄榄油进行质量评价。

目前探究不同品种、不同成熟度橄榄油中 PPs

的累积规律并对橄榄油进行品质分析的研究鲜有报道。本文以甘肃陇南引种栽培的 8 个品种油橄榄鲜果为研究对象,采用压榨法获得初榨橄榄油 (VOO),采用反相高效液相色谱 (RP-HPLC) 同时测定橄榄油中 9 种 PPs 的含量,探究陇南橄榄油中 PPs 含量随橄榄果生长发育的累积变化,以期为陇南橄榄油的质量评价和采收时间的确定提供指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

油橄榄鲜果,于 2021 年 9—12 月采摘于甘肃省陇南市油橄榄研究所的种质资源基因库 (33°24'03"N, 104°53'30"E; 海拔 1 036 ~ 1 048 m; 年降水量 468 mm; 平均气温 15.3 °C, 最高气温 38 °C, 最低气温 -7 °C; 相对湿度 56.6%; 日照时数 1 871 h; 沙壤土质, pH 7.9)。选择生长良好、树势和挂果量基本相同的 8 个品种油橄榄树各 5 棵,在其树冠中部的前后左右 4 个方位随机采样,根据生长情况采集样本 64 份,每份 2.5 kg。依据国际油橄榄理事会 COI/OH/Doc. No 1<sup>[12]</sup> 标准划分果实成熟度并计算成熟度指数 (MI)。8 个品种油橄榄鲜果的采收时间及 MI 如表 1 所示。

表 1 8 个品种油橄榄鲜果的采收时间及 MI

| 采收时间      | MI   |      | 采收时间      | MI     |      | 采收时间      | MI      |      |      |      |
|-----------|------|------|-----------|--------|------|-----------|---------|------|------|------|
|           | 切姆拉尔 | 海口优  |           | 鄂植 8 号 | 皮削利  |           | 中山 24 号 | 阿斯   | 配多灵  | 佛奥   |
| 9 月 9 日   | 0.46 | 0.67 | 9 月 20 日  | 0.64   | 0.10 | 9 月 21 日  | 0.84    | 0.23 | 0.50 | 0.77 |
| 9 月 20 日  | 1.14 | 0.95 | 9 月 29 日  | 1.01   | 0.46 | 9 月 29 日  | 1.36    | 0.91 | 1.13 | 1.37 |
| 9 月 29 日  | 1.80 | 1.63 | 10 月 14 日 | 1.43   | 1.32 | 10 月 9 日  | 1.90    | 2.05 | 2.10 | 2.71 |
| 10 月 9 日  | 2.82 | 2.50 | 10 月 28 日 | 2.61   | 2.48 | 10 月 19 日 | 2.75    | 3.00 | 3.35 | 3.42 |
| 10 月 19 日 | 3.81 | 3.57 | 11 月 9 日  | 3.11   | 3.03 | 10 月 28 日 | 3.98    | 3.88 | 3.87 | 3.90 |
| 10 月 26 日 | 4.96 | 4.31 | 11 月 19 日 | 3.63   | 3.59 | 11 月 9 日  | 4.49    | 4.74 | 4.37 | 4.24 |
| 11 月 7 日  | 5.86 | 5.41 | 12 月 5 日  | 4.09   | 4.46 | 11 月 18 日 | 5.47    | 5.68 | 5.43 | 5.35 |
| 11 月 18 日 | 6.90 | 6.47 | 12 月 20 日 | 4.64   | 4.82 | 11 月 29 日 | 6.44    | 6.58 | 6.49 | 6.09 |

羟基酪醇对照品、酪醇对照品、芦丁对照品、橄榄苦苷对照品、木犀草素对照品、芹菜素对照品(纯

度 ≥ 98%), 成都曼斯特生物科技有限公司; 香草酸对照品(98.9%), 上海诗丹德标准技术服务有限公

司;阿魏酸对照品(99.4%),中国食品药品检定研究院;木犀草苷对照品(98%),北京诺博莱德科技有限公司;甲醇,色谱级,山东禹王和天下新材料有限公司;冰乙酸,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

### 1.1.2 仪器与设备

UltiMate 3000 高效液相色谱仪(配紫外检测器),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;ESJ200-4A 全自动电子分析天平,沈阳龙腾电子有限公司;MC2 Abencor 橄榄分析系统,西班牙 MC2 Ingenieria 公司;H1850 台式高速离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司;M6 小精灵迷你离心机,上海创萌生物科技有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 VOO 的制取

参考吕孝飞等<sup>[13]</sup>的方法,采用压榨法制取 VOO。采用 MC2 Abencor 橄榄分析系统将 24 h 内采摘的油橄榄鲜果在锤磨机中粉碎并混匀,称取 750 g 油橄榄果泥到融合罐中,在 30℃、50 r/min 条件下搅拌融合 60 min 后,加入 30 mL 30℃ 的水继续融合 30 min。融合后的样品置于离心机中以 5 000 r/min 离心 3 min 后取上清,再向沉淀中加入 50 mL 30℃ 的水,重复上述步骤两次,合并上清液,静置后吸取上层油样于棕色玻璃瓶中,4℃ 避光冷藏,备用。

### 1.2.2 PPs 含量的测定

#### 1.2.2.1 标准曲线的绘制

分别称取羟基酪醇、酪醇、香草酸、阿魏酸、木犀草苷、芦丁、橄榄苦苷、木犀草素及芹菜素等对照品适量,甲醇溶解,转移至 25 mL 干燥洁净容量瓶中定容,摇匀,得 9 种单一对照品溶液。移取适量的各对照品溶液于同一容量瓶中,采用甲醇稀释定容,配制对照品混合液,在该混合液中各对照品质量浓度

分别为羟基酪醇 12.57 μg/mL、酪醇 8.71 μg/mL、香草酸 9.07 μg/mL、阿魏酸 9.07 μg/mL、木犀草苷 4.45 μg/mL、芦丁 4.45 μg/mL、橄榄苦苷 13.93 μg/mL、木犀草素 13.03 μg/mL 及芹菜素 15.70 μg/mL。将对照品混合液按 1.5 倍逐级稀释后分别进行 RP-HPLC 分析。以峰面积为横坐标,质量浓度为纵坐标,绘制标准曲线并进行线性回归,同时考察标准曲线线性关系、检出限与定量限。

RP-HPLC 分析条件:迪马 Silversil C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×250 mm,5.0 μm);流速 1.0 mL/min;进样量 5 μL;等度洗脱;对于羟基酪醇、酪醇、香草酸、阿魏酸、木犀草苷及芦丁,流动相为甲醇-0.2% 乙酸(体积比 30:70),柱温 35℃,检测波长 280 nm;对于橄榄苦苷、木犀草素和芹菜素,流动相为甲醇-0.1% 磷酸(体积比 50:50),柱温 40℃,检测波长 231 nm。

#### 1.2.2.2 样品中 PPs 含量的测定

依照 COL/T.20/Doc No 29<sup>[14]</sup>所述方法,准确称量 2.0 g VOO 于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 体积分数 80% 的甲醇溶液,振摇 1 min,室温超声浸提 15 min,以 5 000 r/min 离心 25 min,取上清液用甲醇定容至 5 mL,过 0.45 μm 有机微孔滤膜,按 1.2.2.1 的 RP-HPLC 条件进行分析,将峰面积代入标准曲线回归方程计算样品中 PPs 含量。

#### 1.2.3 数据处理与统计分析

应用 Origin Pro 2022 进行绘图,SPSS 25.0 进行相关性分析、多元回归分析等, $p < 0.05$  为具有显著性差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线

PPs 的回归方程、决定系数、检出限和定量限结果见表 2。

表 2 PPs 的回归方程、相关系数、检出限和定量限

| 对照品  | 回归方程                    | 决定系数( $R^2$ ) | 检出限/(μg/mL) | 定量限/(μg/mL) |
|------|-------------------------|---------------|-------------|-------------|
| 羟基酪醇 | $y = 6.3292x + 0.0945$  | 0.9997        | 0.1027      | 0.1863      |
| 酪醇   | $y = 17.4790x - 0.0003$ | 0.9995        | 0.1436      | 0.2992      |
| 香草酸  | $y = 3.8625x + 0.0866$  | 0.9996        | 0.0889      | 0.2005      |
| 阿魏酸  | $y = 2.9127x - 0.0010$  | 0.9996        | 0.0124      | 0.0692      |
| 木犀草苷 | $y = 7.3994x + 0.0875$  | 0.9995        | 0.1171      | 0.8556      |
| 芦丁   | $y = 13.8840x - 0.0954$ | 0.9996        | 0.0434      | 0.7529      |
| 橄榄苦苷 | $y = 3.7939x - 0.1223$  | 0.9996        | 0.0037      | 0.2624      |
| 木犀草素 | $y = 1.0526x - 0.1053$  | 0.9995        | 0.0012      | 0.5115      |
| 芹菜素  | $y = 2.1071x - 0.1854$  | 0.9996        | 0.0040      | 0.1597      |

由表 2 可知:各对照品的峰面积与质量浓度之间的决定系数( $R^2$ )均大于 0.999,呈现良好的线性

关系;9 种目标 PPs 检出限在 0.0012~0.1436 μg/mL 之间,定量限在 0.0692~0.8556 μg/mL 之间。综

上,PPs标准曲线回归方程具有较高的灵敏度和准确性,能够满足实际应用的需求。

## 2.2 橄榄油中主要PPs含量随MI的变化情况

橄榄油中PPs含量受油橄榄基因、成熟度、品种

和气候等多方面因素的影响,其中品种和成熟度尤为关键<sup>[10,15-16]</sup>。8个品种VOO中9种PPs含量随MI的变化情况如表3所示。

表3 8个品种VOO中9种PPs含量随MI的变化情况

| 品种    | MI   | 含量/( $\mu\text{g/g}$ ) |                     |                    |                     |                   |    |                     |                    |                   | 总多酚                 |
|-------|------|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|----|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
|       |      | 羟基酪醇                   | 酪醇                  | 香草酸                | 阿魏酸                 | 木犀草苷              | 芦丁 | 橄榄苦苷                | 木犀草素               | 芹菜素               |                     |
| 配多灵   | 0.50 | 2.41 <sup>a</sup>      | 4.30 <sup>c</sup>   | 0.82 <sup>c</sup>  | 0.01 <sup>a</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 30.02 <sup>b</sup>  | 0.10 <sup>e</sup>  | 0.14 <sup>d</sup> | 38.03 <sup>b</sup>  |
|       | 1.13 | 0.71 <sup>d</sup>      | 1.85 <sup>fg</sup>  | 0.71 <sup>e</sup>  | 0.00 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 37.57 <sup>a</sup>  | 0.18 <sup>bc</sup> | 0.30 <sup>c</sup> | 41.54 <sup>a</sup>  |
|       | 2.10 | 1.40 <sup>b</sup>      | 2.44 <sup>c</sup>   | 0.73 <sup>de</sup> | 0.00 <sup>bc</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 6.47 <sup>e</sup>   | 0.00 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>e</sup> | 11.26 <sup>f</sup>  |
|       | 3.35 | 0.45 <sup>f</sup>      | 1.73 <sup>g</sup>   | 0.67 <sup>ef</sup> | 0.00 <sup>bc</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 10.81 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>e</sup> | 13.89 <sup>e</sup>  |
|       | 3.87 | 0.58 <sup>e</sup>      | 2.14 <sup>ef</sup>  | 0.64 <sup>f</sup>  | 0.01 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 14.21 <sup>c</sup>  | 0.23 <sup>b</sup>  | 0.00 <sup>e</sup> | 18.02 <sup>d</sup>  |
|       | 4.37 | 1.24 <sup>c</sup>      | 3.35 <sup>d</sup>   | 0.78 <sup>cd</sup> | 0.00 <sup>bc</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 16.10 <sup>c</sup>  | 0.24 <sup>b</sup>  | 0.06 <sup>e</sup> | 21.99 <sup>c</sup>  |
|       | 5.43 | 0.38 <sup>g</sup>      | 7.44 <sup>a</sup>   | 1.21 <sup>a</sup>  | 0.00 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 6.85 <sup>e</sup>   | 0.63 <sup>a</sup>  | 0.68 <sup>a</sup> | 17.39 <sup>d</sup>  |
|       | 6.49 | 0.40 <sup>fg</sup>     | 5.29 <sup>b</sup>   | 1.00 <sup>b</sup>  | 0.00 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 4.08 <sup>f</sup>   | 0.57 <sup>a</sup>  | 0.48 <sup>b</sup> | 12.04 <sup>ef</sup> |
| 皮削利   | 0.10 | 0.28 <sup>d</sup>      | 3.21 <sup>c</sup>   | 0.68 <sup>f</sup>  | 0.04 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 6.32 <sup>b</sup>   | 0.17 <sup>b</sup>  | -                 | 10.92 <sup>b</sup>  |
|       | 0.46 | 0.36 <sup>d</sup>      | 2.34 <sup>de</sup>  | 1.01 <sup>de</sup> | 0.06 <sup>bc</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 7.48 <sup>b</sup>   | 0.08 <sup>bc</sup> | -                 | 11.55 <sup>b</sup>  |
|       | 1.32 | 0.39 <sup>d</sup>      | 1.88 <sup>e</sup>   | 1.07 <sup>cd</sup> | 0.16 <sup>ab</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 6.17 <sup>b</sup>   | 0.00 <sup>e</sup>  | -                 | 9.89 <sup>b</sup>   |
|       | 2.48 | 0.67 <sup>c</sup>      | 1.88 <sup>e</sup>   | 0.82 <sup>ef</sup> | 0.18 <sup>a</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 8.11 <sup>b</sup>   | 0.05 <sup>e</sup>  | -                 | 11.93 <sup>b</sup>  |
|       | 3.03 | 0.68 <sup>c</sup>      | 2.68 <sup>cd</sup>  | 1.34 <sup>b</sup>  | 0.14 <sup>abc</sup> | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 4.52 <sup>b</sup>   | 0.19 <sup>b</sup>  | -                 | 9.76 <sup>b</sup>   |
|       | 3.59 | 1.00 <sup>a</sup>      | 3.01 <sup>cd</sup>  | 1.25 <sup>bc</sup> | 0.09 <sup>abc</sup> | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 23.43 <sup>a</sup>  | 0.31 <sup>a</sup>  | -                 | 29.31 <sup>a</sup>  |
|       | 4.46 | 0.81 <sup>b</sup>      | 6.60 <sup>a</sup>   | 1.57 <sup>a</sup>  | 0.10 <sup>abc</sup> | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 21.24 <sup>a</sup>  | 0.32 <sup>a</sup>  | -                 | 30.85 <sup>a</sup>  |
|       | 4.82 | 0.76 <sup>bc</sup>     | 5.84 <sup>b</sup>   | 1.43 <sup>ab</sup> | 0.09 <sup>abc</sup> | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 21.54 <sup>a</sup>  | 0.35 <sup>a</sup>  | -                 | 30.25 <sup>a</sup>  |
| 鄂植8号  | 0.64 | 0.72 <sup>cd</sup>     | 6.65 <sup>b</sup>   | 1.05 <sup>e</sup>  | 0.26 <sup>ab</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 3.80 <sup>f</sup>   | 0.33 <sup>e</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 13.03 <sup>e</sup>  |
|       | 1.01 | 0.68 <sup>d</sup>      | 7.75 <sup>a</sup>   | 0.72 <sup>f</sup>  | 0.18 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 5.19 <sup>f</sup>   | 0.91 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 15.66 <sup>e</sup>  |
|       | 1.43 | 0.64 <sup>d</sup>      | 7.71 <sup>a</sup>   | 0.68 <sup>f</sup>  | 0.07 <sup>d</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 16.40 <sup>e</sup>  | 0.83 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 26.54 <sup>d</sup>  |
|       | 2.61 | 0.42 <sup>e</sup>      | 2.70 <sup>d</sup>   | 1.16 <sup>de</sup> | 0.09 <sup>d</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 22.64 <sup>de</sup> | 1.83 <sup>c</sup>  | 0.15 <sup>b</sup> | 29.20 <sup>d</sup>  |
|       | 3.11 | 1.40 <sup>a</sup>      | 4.80 <sup>c</sup>   | 1.31 <sup>c</sup>  | 0.18 <sup>c</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 69.47 <sup>a</sup>  | 3.67 <sup>a</sup>  | 1.67 <sup>a</sup> | 82.73 <sup>a</sup>  |
|       | 3.63 | 1.43 <sup>a</sup>      | 7.49 <sup>a</sup>   | 1.26 <sup>cd</sup> | 0.21 <sup>bc</sup>  | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 32.21 <sup>c</sup>  | 1.99 <sup>bc</sup> | 0.01 <sup>b</sup> | 44.82 <sup>c</sup>  |
|       | 4.09 | 1.16 <sup>b</sup>      | 7.67 <sup>a</sup>   | 1.70 <sup>b</sup>  | 0.23 <sup>abc</sup> | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 48.23 <sup>b</sup>  | 3.54 <sup>a</sup>  | 1.72 <sup>a</sup> | 64.48 <sup>b</sup>  |
|       | 4.64 | 0.82 <sup>c</sup>      | 7.05 <sup>ab</sup>  | 1.89 <sup>a</sup>  | 0.29 <sup>a</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 26.49 <sup>cd</sup> | 2.39 <sup>b</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 39.15 <sup>c</sup>  |
| 阿斯    | 0.23 | 3.71 <sup>a</sup>      | 35.82 <sup>b</sup>  | 1.19 <sup>c</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 78.86 <sup>a</sup>  | 0.45 <sup>e</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 120.26 <sup>a</sup> |
|       | 0.91 | 2.33 <sup>b</sup>      | 50.91 <sup>a</sup>  | 1.45 <sup>b</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 18.25 <sup>e</sup>  | 0.03 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 73.20 <sup>b</sup>  |
|       | 2.05 | 1.28 <sup>c</sup>      | 13.42 <sup>cd</sup> | 1.17 <sup>cd</sup> | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 12.94 <sup>f</sup>  | 0.00 <sup>d</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 29.03 <sup>e</sup>  |
|       | 3.00 | 1.03 <sup>de</sup>     | 10.74 <sup>e</sup>  | 1.02 <sup>de</sup> | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 49.57 <sup>b</sup>  | 0.40 <sup>e</sup>  | 0.00 <sup>b</sup> | 62.98 <sup>c</sup>  |
|       | 3.88 | 1.21 <sup>cd</sup>     | 11.19 <sup>de</sup> | 1.69 <sup>a</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 47.28 <sup>bc</sup> | 0.43 <sup>e</sup>  | 0.54 <sup>a</sup> | 62.56 <sup>c</sup>  |
|       | 4.74 | 0.95 <sup>e</sup>      | 11.17 <sup>de</sup> | 1.81 <sup>a</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 43.19 <sup>c</sup>  | 0.41 <sup>e</sup>  | 0.13 <sup>b</sup> | 57.88 <sup>c</sup>  |
|       | 5.68 | 1.23 <sup>cd</sup>     | 14.96 <sup>c</sup>  | 1.52 <sup>b</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 25.63 <sup>d</sup>  | 0.64 <sup>b</sup>  | 0.53 <sup>a</sup> | 44.72 <sup>d</sup>  |
|       | 6.58 | 0.58 <sup>f</sup>      | 12.24 <sup>de</sup> | 0.87 <sup>e</sup>  | -                   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 12.57 <sup>f</sup>  | 0.88 <sup>a</sup>  | 0.69 <sup>a</sup> | 28.05 <sup>e</sup>  |
| 中山24号 | 0.84 | 1.60 <sup>a</sup>      | 22.11 <sup>a</sup>  | 0.87 <sup>b</sup>  | 0.04 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 44.12 <sup>b</sup>  | 0.33 <sup>cd</sup> | -                 | 69.28 <sup>a</sup>  |
|       | 1.36 | 1.28 <sup>b</sup>      | 9.96 <sup>de</sup>  | 0.96 <sup>b</sup>  | 0.04 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 50.19 <sup>ab</sup> | 0.22 <sup>e</sup>  | -                 | 62.88 <sup>a</sup>  |
|       | 1.90 | 1.07 <sup>c</sup>      | 10.30 <sup>cd</sup> | 0.95 <sup>b</sup>  | 0.03 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 57.09 <sup>a</sup>  | 0.43 <sup>bc</sup> | -                 | 70.09 <sup>a</sup>  |
|       | 2.75 | 1.03 <sup>c</sup>      | 12.51 <sup>c</sup>  | 0.91 <sup>b</sup>  | 0.00 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 18.76 <sup>c</sup>  | 0.21 <sup>e</sup>  | -                 | 33.64 <sup>bc</sup> |
|       | 3.98 | 0.82 <sup>de</sup>     | 7.86 <sup>e</sup>   | 1.21 <sup>ab</sup> | 0.00 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 18.35 <sup>c</sup>  | 0.52 <sup>b</sup>  | -                 | 28.98 <sup>c</sup>  |
|       | 4.49 | 0.97 <sup>cd</sup>     | 9.21 <sup>de</sup>  | 1.47 <sup>ab</sup> | 0.10 <sup>a</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 24.42 <sup>c</sup>  | 0.76 <sup>a</sup>  | -                 | 37.13 <sup>bc</sup> |
|       | 5.47 | 1.31 <sup>b</sup>      | 19.11 <sup>b</sup>  | 2.64 <sup>a</sup>  | 0.00 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 16.70 <sup>c</sup>  | 0.74 <sup>a</sup>  | -                 | 40.72 <sup>b</sup>  |
|       | 6.44 | 0.67 <sup>e</sup>      | 19.14 <sup>b</sup>  | 1.13 <sup>ab</sup> | 0.02 <sup>b</sup>   | 0.22 <sup>a</sup> | -  | 7.92 <sup>d</sup>   | 0.24 <sup>de</sup> | -                 | 29.33 <sup>c</sup>  |

续表 3

| 品种   | MI   | 含量/( $\mu\text{g/g}$ ) |                     |                    |     |                   |    |                    |                     |                   |                    |
|------|------|------------------------|---------------------|--------------------|-----|-------------------|----|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
|      |      | 羟基酪醇                   | 酪醇                  | 香草酸                | 阿魏酸 | 木犀草苷              | 芦丁 | 橄榄苦苷               | 木犀草素                | 芹菜素               | 总多酚                |
| 佛奥   | 0.77 | 0.25 <sup>c</sup>      | 1.75 <sup>d</sup>   | 1.09 <sup>b</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 3.31 <sup>c</sup>  | 0.02 <sup>c</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 6.64 <sup>c</sup>  |
|      | 1.37 | 0.24 <sup>c</sup>      | 1.62 <sup>d</sup>   | 1.34 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 2.52 <sup>c</sup>  | 0.00 <sup>c</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 5.94 <sup>c</sup>  |
|      | 2.71 | 0.24 <sup>c</sup>      | 1.68 <sup>d</sup>   | 1.04 <sup>b</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 1.12 <sup>c</sup>  | 0.25 <sup>b</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 4.55 <sup>c</sup>  |
|      | 3.42 | 0.24 <sup>c</sup>      | 2.62 <sup>c</sup>   | 1.28 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.18 <sup>c</sup>  | 0.31 <sup>b</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 4.86 <sup>c</sup>  |
|      | 3.90 | 0.29 <sup>c</sup>      | 1.83 <sup>d</sup>   | 1.34 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.03 <sup>c</sup>  | 0.33 <sup>b</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 4.05 <sup>c</sup>  |
|      | 4.24 | 0.24 <sup>c</sup>      | 1.05 <sup>d</sup>   | 1.35 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 1.95 <sup>c</sup>  | 0.16 <sup>bc</sup>  | 0.00 <sup>a</sup> | 4.98 <sup>c</sup>  |
|      | 5.35 | 1.89 <sup>b</sup>      | 8.56 <sup>b</sup>   | 0.96 <sup>bc</sup> | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 46.12 <sup>b</sup> | 0.93 <sup>a</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 58.68 <sup>b</sup> |
|      | 6.09 | 3.12 <sup>a</sup>      | 11.68 <sup>a</sup>  | 0.88 <sup>c</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 66.10 <sup>a</sup> | 0.97 <sup>a</sup>   | 0.00 <sup>a</sup> | 82.98 <sup>a</sup> |
| 海口优  | 0.67 | 0.44 <sup>bc</sup>     | 3.07 <sup>a</sup>   | 0.99 <sup>c</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 22.95 <sup>c</sup> | 0.00 <sup>c</sup>   | —                 | 27.67 <sup>c</sup> |
|      | 0.95 | 0.48 <sup>b</sup>      | 2.32 <sup>abc</sup> | 1.11 <sup>b</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 11.35 <sup>e</sup> | 0.00 <sup>c</sup>   | —                 | 15.48 <sup>e</sup> |
|      | 1.63 | 1.43 <sup>a</sup>      | 1.57 <sup>cd</sup>  | 1.48 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 48.98 <sup>a</sup> | 0.15 <sup>b</sup>   | —                 | 53.83 <sup>a</sup> |
|      | 2.50 | 1.40 <sup>a</sup>      | 1.22 <sup>d</sup>   | 1.09 <sup>bc</sup> | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 39.77 <sup>b</sup> | 0.29 <sup>a</sup>   | —                 | 43.99 <sup>b</sup> |
|      | 3.57 | 0.24 <sup>d</sup>      | 2.27 <sup>bc</sup>  | 0.69 <sup>c</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.88 <sup>f</sup>  | 0.07 <sup>cd</sup>  | —                 | 4.37 <sup>f</sup>  |
|      | 4.31 | 0.40 <sup>bcd</sup>    | 1.32 <sup>d</sup>   | 1.05 <sup>bc</sup> | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 18.84 <sup>d</sup> | 0.01 <sup>de</sup>  | —                 | 21.84 <sup>d</sup> |
|      | 5.41 | 0.29 <sup>cd</sup>     | 1.26 <sup>d</sup>   | 0.85 <sup>d</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 1.26 <sup>f</sup>  | 0.05 <sup>cde</sup> | —                 | 3.94 <sup>f</sup>  |
|      | 6.47 | 0.24 <sup>d</sup>      | 2.37 <sup>ab</sup>  | 0.61 <sup>e</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.53 <sup>f</sup>  | 0.12 <sup>bc</sup>  | —                 | 4.10 <sup>f</sup>  |
| 切姆拉尔 | 0.46 | 0.29 <sup>bc</sup>     | 2.92 <sup>c</sup>   | 0.50 <sup>c</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 5.25 <sup>c</sup>  | —                   | —                 | 9.18 <sup>c</sup>  |
|      | 1.14 | 0.24 <sup>cd</sup>     | 3.92 <sup>b</sup>   | 0.69 <sup>b</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 4.55 <sup>c</sup>  | —                   | —                 | 9.61 <sup>c</sup>  |
|      | 1.80 | 0.33 <sup>ab</sup>     | 8.67 <sup>a</sup>   | 0.83 <sup>a</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 2.10 <sup>d</sup>  | —                   | —                 | 12.16 <sup>b</sup> |
|      | 2.82 | 0.24 <sup>d</sup>      | 1.08 <sup>d</sup>   | 0.34 <sup>de</sup> | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.00 <sup>e</sup>  | —                   | —                 | 1.88 <sup>d</sup>  |
|      | 3.81 | 0.24 <sup>d</sup>      | 1.22 <sup>d</sup>   | 0.39 <sup>d</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 0.67 <sup>e</sup>  | —                   | —                 | 2.74 <sup>d</sup>  |
|      | 4.96 | 0.24 <sup>d</sup>      | 0.98 <sup>d</sup>   | 0.37 <sup>d</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 6.84 <sup>b</sup>  | —                   | —                 | 8.65 <sup>c</sup>  |
|      | 5.86 | 0.24 <sup>d</sup>      | 0.59 <sup>d</sup>   | 0.29 <sup>ef</sup> | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 2.00 <sup>d</sup>  | —                   | —                 | 3.34 <sup>d</sup>  |
|      | 6.90 | 0.35 <sup>a</sup>      | 0.79 <sup>d</sup>   | 0.23 <sup>f</sup>  | —   | 0.22 <sup>a</sup> | —  | 17.01 <sup>a</sup> | —                   | —                 | 18.60 <sup>a</sup> |

注:同一品种同一列的不同字母表示该化合物含量在不同 MI 下存在显著性差异( $p < 0.05$ )

由表 3 可知:随着 MI 的增加,‘鄂植 8 号’‘阿斯’和‘中山 24 号’中的羟基酪醇含量呈先减后增再减的趋势,而‘皮削利’和‘海口优’呈先增后减的趋势;‘佛奥’的 MI 为 5.0~7.0 时,其羟基酪醇含量迅速增加;‘阿斯’的 MI 为 0~1.0 时,其羟基酪醇含量最高;‘切姆拉尔’的羟基酪醇含量是所有样品中最低的,变化范围为 0.24~0.35  $\mu\text{g/g}$ 。本研究中 VOO 的羟基酪醇含量变化与 Negro 等<sup>[17]</sup>的研究结果相吻合,其得出的羟基酪醇变化范围为 0.2~16.1  $\mu\text{g/g}$ 。随着 MI 的增加,‘配多灵’和‘皮削利’的酪醇含量总体呈先减后增再减的趋势;‘海口优’的酪醇含量最低,其变化范围为 1.22~3.07  $\mu\text{g/g}$ 。‘阿斯’的 MI 为 0.91 时,其酪醇含量最高(50.91  $\mu\text{g/g}$ );‘切姆拉尔’的 MI 为 5.86 时,其酪醇含量最低(0.59  $\mu\text{g/g}$ );8 个品种 VOO 的酪醇含量谷值均落在 MI 为 2.0~6.0 的范围内。‘中山 24 号’的 MI 为 5.47 时,其香草酸含量最高(2.64  $\mu\text{g/g}$ );‘切姆拉尔’的香草酸含量是所有样品中最低的,变化范围为 0.23~0.83  $\mu\text{g/g}$ 。‘阿斯’的橄榄苦苷含量在 8 个品种中最高,变化范围为 12.57~78.86  $\mu\text{g/g}$ ,

而‘切姆拉尔’的橄榄苦苷含量最低,变化范围为 0.00~17.01  $\mu\text{g/g}$ 。随着 MI 的增加,‘中山 24 号’的橄榄苦苷含量总体呈先增后减的趋势,而‘阿斯’呈先减后增再减的趋势。‘佛奥’的木犀草素含量随着 MI 的增加逐渐增加,而‘配多灵’‘皮削利’和‘阿斯’的总体呈先减后增的趋势。‘鄂植 8 号’的木犀草素含量最高,变化范围为 0.33~3.67  $\mu\text{g/g}$ ;‘切姆拉尔’中未检测到木犀草素。阿魏酸仅在‘配多灵’‘皮削利’‘鄂植 8 号’和‘中山 24 号’中检测到,其含量变化范围分别为 0.00~0.01  $\mu\text{g/g}$ 、0.04~0.18  $\mu\text{g/g}$ 、0.07~0.29  $\mu\text{g/g}$  和 0.00~0.10  $\mu\text{g/g}$ ,而向春蓉<sup>[18]</sup>研究的 8 个品种 VOO 中仅有 2 个品种检测到阿魏酸,其含量分别为 0.45  $\mu\text{g/g}$  和 1.04  $\mu\text{g/g}$ 。芹菜素仅在‘配多灵’‘鄂植 8 号’‘阿斯’和‘佛奥’中检测到,其含量分别为 0.00~0.68  $\mu\text{g/g}$ 、0.00~1.72  $\mu\text{g/g}$ 、0.00~0.69  $\mu\text{g/g}$  和 0.00~0.00  $\mu\text{g/g}$ 。所选 8 个品种 VOO 中木犀草苷含量均为 0.22  $\mu\text{g/g}$  左右,无显著性差异( $p > 0.05$ )。芦丁在 8 个品种 VOO 样品中均未检测到。

VOO 中总多酚的含量主要由酪醇和橄榄苦苷

决定,当MI为0~2.0时,‘配多灵’‘海口优’‘阿斯’和‘中山24号’的总多酚含量达到峰值;当MI为2.0~4.0,‘鄂植8号’的总多酚含量达到峰值;当MI>4.0时,‘皮削利’‘佛奥’和‘切姆拉尔’的总多酚含量达到峰值。8个品种VOO中,‘阿斯’‘鄂植8号’‘中山24号’和‘佛奥’PPs评价数据表现优异,其中‘阿斯’的酪醇、羟基酪醇、橄榄苦苷和总多酚含量在MI为0~1.0时均达到峰值,PPs评估数据最好。‘切姆拉尔’的PPs种类最少,其总多酚含量表现不佳。根据PPs评价数据,建议‘阿斯’‘鄂植8号’‘中山24号’和‘佛奥’油橄榄鲜果的采收时间分别为9月下旬、11月上旬、9月下旬至10月上旬和11月下旬。

### 3 结论

本文采用RP-HPLC同时测定了8个品种VOO中9种PPs随油橄榄果生长发育的累积变化,发现酪醇和橄榄苦苷是影响PPs含量的主要因素。在8个品种的VOO中,‘阿斯’‘鄂植8号’‘中山24号’和‘佛奥’PPs评价数据表现优异,特别是‘阿斯’,其多种PPs在MI为0~1.0时达到峰值,建议采收时间为9月下旬。‘鄂植8号’在MI为2.0~4.0时橄榄苦苷和总多酚含量评估最佳,建议采收时间为11月上旬。‘中山24号’则在MI为0~2.0时表现最佳,建议采收时间为9月下旬至10月上旬。而‘佛奥’在MI为5.0~7.0时表现最佳,建议采收时间为11月下旬。综上,VOO中PPs的含量,尤其是酪醇和橄榄苦苷,可以作为确定不同品种油橄榄鲜果采收时间的依据,同时也可作为橄榄油品质评价提供一定的数据基础。

### 参考文献:

[1] 橄榄油、油橄榄果渣油:GB/T 23347—2021[S].北京:中国标准出版社,2021.

[2] 王成章.希腊橄榄油的加工技术[J].生物质化学工程,2004,38(1):36-40.

[3] MARUCA A, CATALANO R, BAGETTA D, et al. The Mediterranean diet as source of bioactive compounds with multi-targeting anti-cancer profile[J/OL]. Eur J Med Chem, 2019, 181: 111579 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111579>.

[4] MASSARO M, SCODITTI E, CARLUCCIO M A, et al. Effects of olive oil on blood pressure: Epidemiological, clinical, and mechanistic evidence[J]. Nutrients, 2020, 12(6): 1233-1238.

[5] SHEN J, WILMOT K A, GHASEMZADEH N, et al. Mediterranean dietary patterns and cardiovascular health[J]. Annu Rev Nutr, 2015, 35: 425-449.

[6] MUSOLINO V, MACRÌ R, CARDAMONE A, et al.

Nocellara Del Belice (*Olea europaea* L. cultivar): Leaf extract concentrated in phenolic compounds and its anti-inflammatory and radical scavenging activity [J/OL]. Plants, 2022, 12(1): 27 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.3390/plants12010027>.

[7] PACIFICO S, PICCOLELLA S, NOCERA P, et al. New insights into phenol and polyphenol composition of *Stevia rebaudiana* leaves[J]. J Pharm Biomed Anal, 2019, 163: 45-57.

[8] CONDELLI N, CARUSO M C, GALGANO F, et al. Prediction of the antioxidant activity of extra virgin olive oils produced in the Mediterranean area [J]. Food Chem, 2015, 177: 233-239.

[9] 张东,薛雅琳,朱琳,等.我国陇南地区初榨橄榄油多酚类化合物组成研究[J].中国油脂,2016,41(4):37-40.

[10] BENDER C, STRASSMANN S, GOLZ C. Oral bioavailability and metabolism of hydroxytyrosol from food supplements [J/OL]. Nutrients, 2023, 15(2): 325 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.3390/nu15020325>.

[11] CIOFFI G, PESCA M S, DE CAPRARIIS P, et al. Phenolic compounds in olive oil and olive pomace from Cilento (Campania, Italy) and their antioxidant activity [J]. Food Chem, 2010, 121(1): 105-111.

[12] Guide for the determination of the characteristics of oil-olives: COI/OH/Doc. No 1 [S]. Madrid: International Olive Council, 2011.

[13] 吕孝飞,马君义,郭俊炜,等.成熟度指数对不同品种橄榄油脂脂肪酸、酚类化合物及风味属性的影响[J].中国油脂,2022,47(1):28-35.

[14] Determination of biophenols in olive oils by HPLC: COI/T. 20/Doc No 29 [S]. Madrid: International Olive Council, 2017.

[15] BRAHIM S B, KELEBEK H, AMMAR S, et al. LC-MS phenolic profiling combined with multivariate analysis as an approach for the characterization of extra virgin olive oils of four rare Tunisian cultivars during ripening [J]. Food Chem, 2017, 229: 9-19.

[16] RÓŻAŃSKA A, RUSSO M, CACCIOLA F, et al. Concentration of potentially bioactive compounds in Italian extra virgin olive oils from various sources by using LC-MS and multivariate data analysis [J/OL]. Foods, 2020, 9(8): 1120 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.3390/foods9081120>.

[17] NEGRO C, APRILE A, LUVISI A, et al. Phenolic profile and antioxidant activity of Italian monovarietal extra virgin olive oils [J/OL]. Antioxidants, 2019, 8(6): 161 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.3390/antiox8060161>.

[18] 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.