

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

田维芬, 周君, 明庭红, 汤莎莎, 卜会青, 陈燕婷, 蒋佳纯, 吴燕, 苏秀榕*
(宁波大学海洋学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 本文旨在探讨不同品牌的橄榄油挥发性风味物质的差异, 为研究鉴别不同品牌的橄榄油提供参考。方法: 运用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用仪(HS-SPME-GC-MS)对不同品牌的橄榄油挥发性物质进行检测和分析。结果表明: 电子鼻能灵敏地检测到不同品牌橄榄油气味的差异性。GC-MS在不同品牌的橄榄油中检测出76种挥发性物质, 主要为烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、酸类及其他化合物。酸类物质是除帆船牌特级初榨橄榄油外其他4种橄榄油都具有的物质, 1号曼托瓦特级初榨橄榄油特有的关键挥发性化合物是癸烷、E-2-庚烯、6-乙基-2-甲基辛烷、戊醛、庚醛、辛醇和2-辛酮; 2号百一牌特级初榨橄榄油特有的挥发性物质是1-癸烯和2,2,4,6,6-五甲基庚烷; 3号福恩牌特级初榨橄榄油特有的化合物是1-十三烯和辛烷; 4号帆船牌特级初榨橄榄油特有的化合物是十二烷、3,5-二甲基辛烷、D-柠檬烯和3,7-二甲基-1-辛醇; 5号斯巴达(金)特级初榨橄榄油特有的化合物是(E)-2-己烯醛。不同品牌的橄榄油之间共有的关键风味化合物主要有己醛和壬醛。结论: 橄榄油品牌不同, 主要的挥发性成分种类及其相对含量有差异。

关键词: 电子鼻, 橄榄油, 顶空固相微萃取-气质联用仪, 产地鉴别, 挥发性成分

Analysis of volatile flavor components from different regions of olive oil by electronic nose and gas chromatography technology

TIAN Wei-fen, ZHOU Jun, MING Ting-hong, TANG Sha-sha,
BU Hui-qing, CHEN Yan-ting, JIANG Jia-chun, WU Yan, SU Xiu-rong*

(School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This paper aimed to explore the different brands of olive oil volatile flavor differences, the different brands of olive oil volatile flavor differences, research to identify different brands of olive oil to provide the reference. Method: Electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) were used to analyze or detect the different brands of olive oil volatile flavor material. The results show that the electronic nose could be sensitive to detect the differences of olive oil odor of different brands. The different brand of olive oil's 76 kinds of volatile substances were detected by GC-MS, mainly including hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, esters. Except galleon extra virgin olive oil, the other four kinds of olive oil all have acid substance. The special key volatile compounds of No.1 mantova series extra virgin olive oil are the decane, E-2-heptene, 6-ethyl-2-methyl octane, pentanal, heptylaldehyde, octanol and 2-octyl ketone. No.2 hundred extra virgin olive oil's brand unique key volatile compounds mainly are 1-decene and 2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane. No.3 Fawn brand extra virgin olive oil's unique key volatile compounds mainly are 1 tridecene and octane. No.4 galleon extra virgin olive oil's unique key volatile compounds mainly are dodecane, 3,5-dimethyl octane, D-limonene and 3,7-dimethyl-1-octanol. No.5 Sparta (gold) extra virgin olive oil's unique key volatile compounds are mainly (E)-2-hexenal. The common key flavor compounds shared by different brands of olive oil mainly include hexanal and nonyl aldehyde. Conclusion: Olive oil varieties were different, the main types of volatile components and their relative contents were different.

Key words: electronic nose; olive oil; headspace solid phase microextraction - GC instrument (HS-SPME/GC-MS); identification of origin; volatile compounds

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)07-0285-08

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.07.047

收稿日期: 2016-09-13

作者简介: 田维芬(1993-),女,本科,研究方向:食品质量与安全, E-mail: 1327233292@qq.com。

* 通讯作者: 苏秀榕(1956-),女,博士,教授,研究方向:食品科学与工程/生物化学与分子生物学, E-mail: suxiurong@nbu.edu.cn。

基金项目:宁波市特色专业重点资助项目(20120007)。

橄榄油原产于地中海沿岸的西班牙、希腊等国家,距今已有4000多年的历史。橄榄油是从油橄榄鲜果中直接压榨出来,去掉其中的水分后获得。橄榄油是最好的保健油,由于它含有比任何植物油都高的油酸(单不饱和脂肪酸)及适当比例的多不饱和脂肪酸。长期食用橄榄油有助于减少胃酸、防止胃炎及十二指肠溃疡等病发生。除此之外,橄榄油还可以防止心血管疾病、促进骨骼增长、减肥、提高内分泌系统等。由于橄榄油富含不饱和脂肪酸,具有温和的纯正香味,因此,可以用电子鼻技术对橄榄油的不同产地进行研究,目前国际上对橄榄油的研究主要集中在功能特性,包括医药价值、保健功能和美容功能^[1]、品质分析^[2]、掺假判别^[3-5]和产地溯源^[6]等。电子鼻是一种与人体鼻子有类似原理的仪器,利用物质挥发的不同气味来区分物质的异同,它由传感系统、自动化模式识别系统和信号处理系统三部分构成。其响应时间短、检测速度快。本文选取不同产地的橄榄油为研究对象,利用电子鼻检测不同产地橄榄油的气味变化,利用气质联用技术分析不同产地橄榄油中差异物质的种类和含量,并采用线性判别分析(LDA)法、判别函数(DFA)法,进行橄榄油不同产地鉴别研究,为橄榄油的掺假与否提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

选取曼托瓦系列特级初榨橄榄油为1号、百一牌特级初榨橄榄油为2号、福恩牌特级初榨橄榄油为3号、帆船特级初榨橄榄油为4号、斯巴达(金)特级初榨橄榄油为5号。

PEN 3型电子鼻 德国 AIRSENSE 公司; 65 μm PDMS 萃取头 美国 SUPELCO 公司; 7890/M7-80 EI GC-MS 美国 Agilent 公司、北京普析通用仪器有限责任公司; 60 m VOCOL 毛细管色谱柱(ple com μm) 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品准备 用移液枪吸取5种不同品牌的橄榄油10 μL 到样品瓶中,压盖密封,用于电子鼻检测,每个样品重复5遍。

顶空固相微萃取条件:将萃取头在气相色谱的进样口老化,温度250 $^{\circ}\text{C}$,老化时间0.5 h。用移液枪吸取不同产地的橄榄油10 μL 到样品瓶中,置于15 mL SPME 顶空瓶中,密封30 min后,将经过老化处理的萃取头插入顶空瓶中,60 $^{\circ}\text{C}$ 顶空微萃取30 min,置于气质联用仪的气相色谱进样口250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸2 min,进行GC-MS(7890/M7-80EI,美国 Agilent 公司、北京普析通用仪器有限责任公司)分析检测^[7]。

1.2.2 检测条件 电子鼻检测:测试时间200 s,内部流量300 mL/min,进样流量300 mL/min,传感器清洗时间为200~1000 s。

色谱分析:Vocol 毛细管色谱柱(60 m \times 0.32 mm,1.8 μm);程序升温为35 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至120 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,然后以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

升至180 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min,最后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至210 $^{\circ}\text{C}$,并保持10 min;不分流模式进样,恒压35 kPa;载气为He,流速为1.00 mL/min,不分流进样。

质谱分析:离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$,电离方式为电子轰击(electron impact, EI)模式,电子能量70 eV,扫描质量范围为45~1000u^[8]。

1.2.3 数据处理 电子鼻样品进样流量为300 mL/min,载气流量为300 mL/min,测量时间为100 s,清洗时间200~1000 s。电子鼻数据信号采集时间为100 s,取稳定后第199~200 s内数据进行判别式分析(LDA)^[9]。

GC-MS分析数据采用计算机检索谱库WILEY及NIST08并参考有关文献定性鉴定检出成分,与谱库中化合物相似度低于80(最大值100)的组分标为未鉴定出,通过面积归一化法确定其相对质量分数^[10]。每个样品测定3次,求得平均值,采用SPSS 19.0 统计分析软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析不同品牌橄榄油的气味

运用电子鼻配套的WinMuster软件对电子鼻采集的5个样品数据进行线性判别分析(LDA)(图1)和判别函数分析(DFA)(图2~图6)。如图1所示,图中每个椭圆代表不同品牌橄榄油的数据采集点,5种不同品牌橄榄油的分析数据点分布于各自区域,没有重叠,表明电子气味指纹分析技术能够准确识别出不同品牌橄榄油的特征气味,并能对其进行良好区分。同品牌橄榄油之间的分布也很集中,表明本实验所用电子鼻分析检测的结果重现性良好。经分析可知,LD1为84.17%,LD2为14.47%,总贡献率为98.64%。总贡献率超过70%~85%的方法即可使用^[11]。由此可见,在常温条件下LDA分析可用于区分不同品牌橄榄油的挥发性成分(图1)。

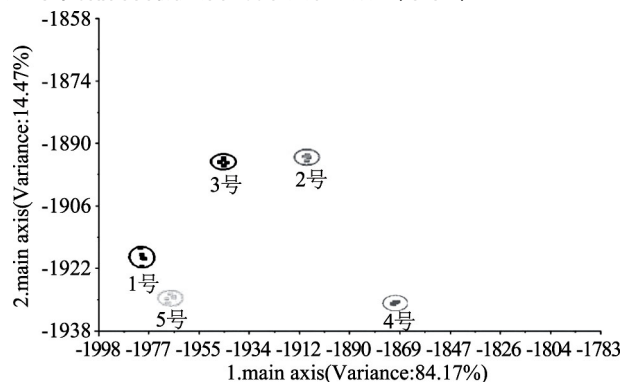


图1 常温下不同品牌橄榄油的LDA分析

Fig.1 LDA analysis of different varieties of olive oil at room temperature

2.2 模型的验证与品牌的鉴别

分别取不同品牌的橄榄油最集中的数据(椭圆以内)为模板,取各自品牌挥发出的较为分散的气味数据(椭圆以外)为待测样品。用判别函数(DFA)检测不同品牌的待测样品以及验证模型的准确性^[12](图2~图6)。如图2所示,图中左图表示待测样品

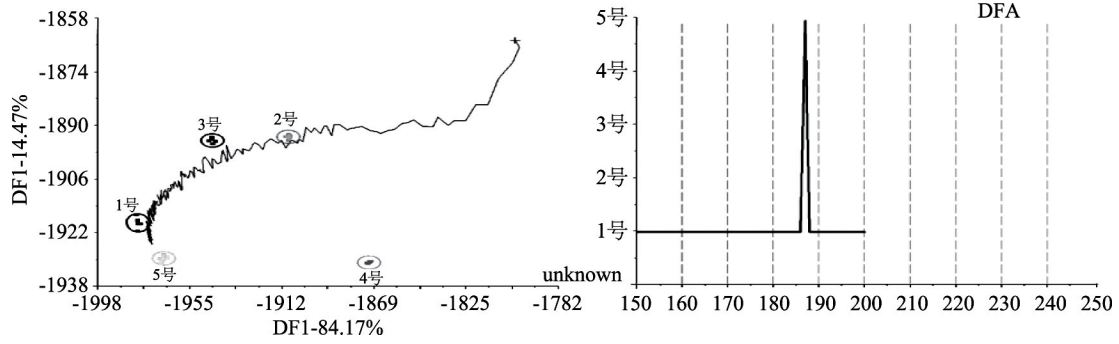


图2 曼托瓦系列橄榄油的 DFA 验证结果

Fig.2 Validation results from DFA of Mantova series olive oil

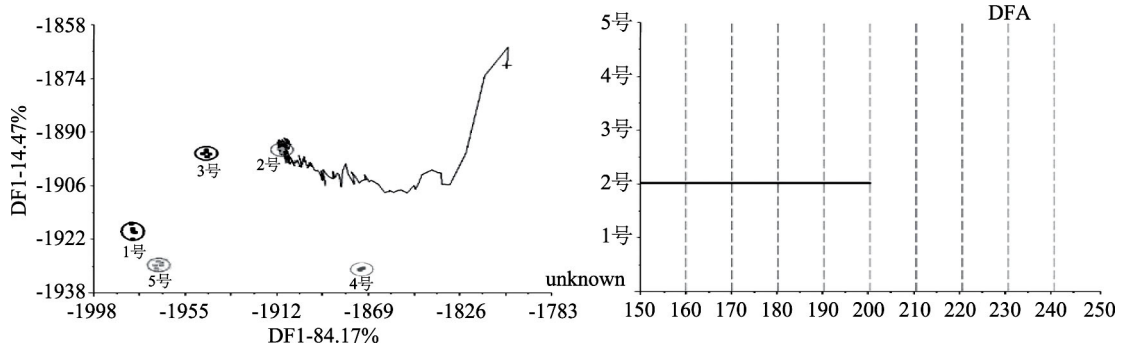


图3 百一牌橄榄油的 DFA 验证结果

Fig.3 Validation results from DFA of One hundred olive oil

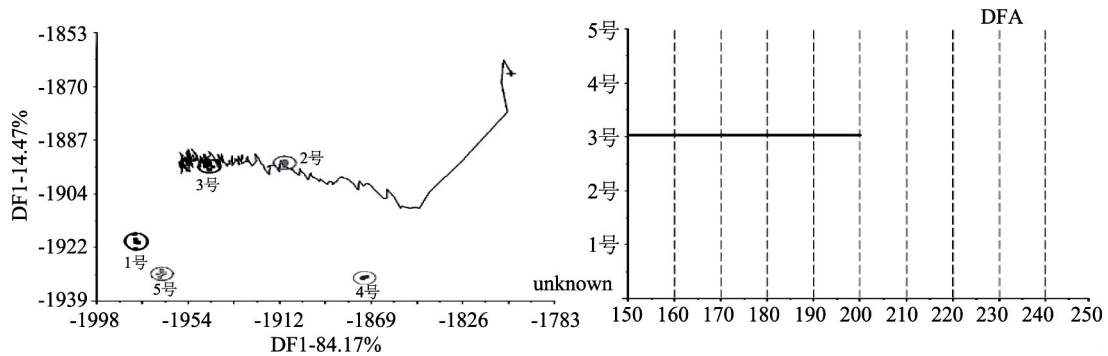


图4 福恩橄榄油的 DFA 验证结果

Fig.4 Validation results from DFA of Fawn olive oil

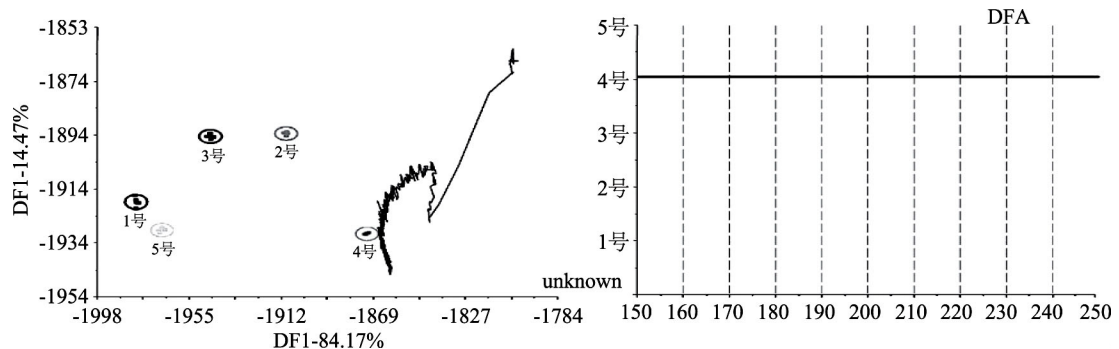


图5 帆船橄榄油的 DFA 验证结果

Fig.5 Validation results from DFA of galleon olive oil

气味曲线穿过模板的走向趋势及最终结果与曼托瓦系列的橄榄油重合,右图表示对左图气味曲线最终走向是曼托瓦系列橄榄油的验证。经检测验证发现,不同品牌待测样品的气味曲线穿过模型,经过电

子鼻分析,将待测样品进行归类、判定,都能找到与其相对应的橄榄油所在的气味区域并与其重合,这说明电子鼻能很好地将5个不同品牌的橄榄油区分开,证明该模型的准确性为100%。

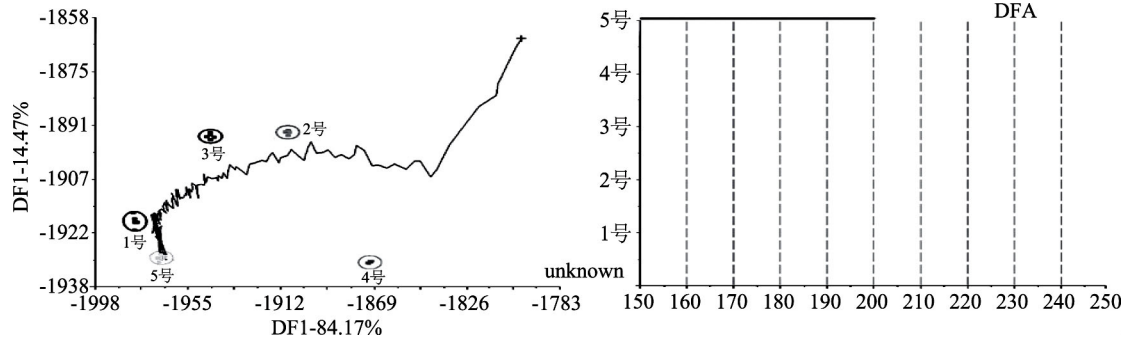


图6 橄榄油 DFA 验证结果

Fig.6 Validation results from DFA of Sparta(Gold) olive oil

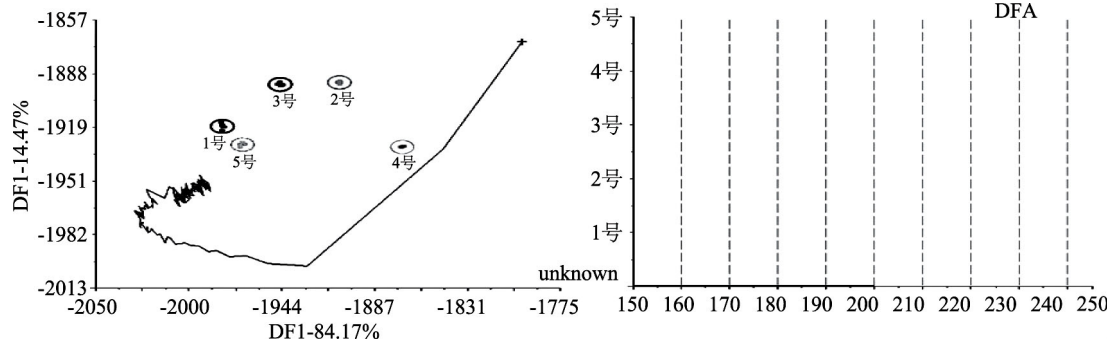


图7 未知产地调和油的 DFA 验证结果

Fig.7 Validation results from DFA of nknown origin cooking oil

图7为该模型对未知品牌调和油的判别,由图可看出调和油的气味指纹无法在该模型中找到数据归属点,因此无法判别,这也从另一方面说明了该模型的准确性。运用电子鼻建立橄榄油品牌模型后,通过LDA分析和判别函数(DFA)模式识别方法能够成功鉴别曼托瓦系列橄榄油、百一牌橄榄油、福恩牌橄榄油、帆船牌橄榄油和斯巴达(金)橄榄油等五个不同品牌的橄榄油。为了使结果更有说服力,运用顶空固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对其挥发性成分做进一步分析和鉴定,以具体探明不同品牌橄榄油在常温下的挥发性物质。

2.3 GC-MS分析不同橄榄油的挥发性物质

利用GC-MS进一步对5种橄榄油挥发性物质的分析,从1号曼托瓦系列特级初榨橄榄油分离出33种挥发性化合物,2号百一牌特级初榨橄榄油28种,3号福恩牌特级初榨橄榄油23种,4号帆船特级初榨橄榄油12种,5号斯巴达(金)特级初榨橄榄油20种。其中一共包括76种挥发性化合物,烃类40种、醛类12种、酸类2种、醇类8种、酯类5种、酮类5种、呋喃类2种、其它类2种。

由表1可以看出,1号曼托瓦特级初榨橄榄油特有的关键挥发性化合物是癸烷、E-2-庚烯、6-乙基-2-甲基辛烷、戊醛、庚醛、辛醇和2-辛酮;2号百一牌特级初榨橄榄油特有的挥发性物质是1-癸烯和2,2,4,6,6-五甲基庚烷;3号福恩牌特级初榨橄榄油特有的化合物是1-十三烯和辛烷;4号帆船特级初榨橄榄油特有的化合物是十二烷、3,5-二甲基辛烷、D-柠檬烯和3,7-二甲基-1-辛醇;5号斯巴达(金)特级初榨橄榄油特有的化合物是(E)-2-己烯醛。1

号橄榄油中含有其他四种品牌橄榄油所不含的癸烷,则可用此来区分鉴别1号橄榄油;2号橄榄油中含有的1-癸烯是其他四种橄榄油中所不含的,可以用此来鉴别区分2号橄榄油和其他四种橄榄油。4号的西班牙帆船特级初榨橄榄油没有检测到酸类挥发化合物。3号橄榄油的烃类物质最多39.39%,5号橄榄油的烃类物质最少8.65%。如(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯是3号、5号橄榄油共同含有的挥发性物质,它在两种品牌橄榄油中的含量分别为3.04%和1.54%,说明3号和5号中(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯的含量存在差异,通过TTEST函数分析后发现 $p < 0.01$,因此可以通过(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯的多少来判断区分3号橄榄油和5号橄榄油的品种。醛类物质在1号中含量最多46.78%,在3号中含量最少11.29%。

2.3.1 烃类化合物及风味 烃类化合物可能是烷基自由基脂质自氧化或类胡萝卜素降解产生的^[13],大部分烃类物质香气较弱或无气味。5种品牌的橄榄油中检测出来的烃类化合物包括22种烷烃和19种烯烃(见表1),烷烃类化合物主要出现在曼托瓦和福恩牌的橄榄油中,而烯烃类化合物主要出现在百一牌和福恩牌的橄榄油中,曼托瓦和百一牌为不同品牌的橄榄油,两种不同品牌的橄榄油中没有检测出共同的烃类化合物,曼托瓦系列橄榄油主要的烃类化合物为癸烷,而百一牌意大利橄榄油的主要烃类化合物为1-癸烯。福恩橄榄油中主要的烃类化合物为1-十三烯,含量高达23.17%。帆船橄榄油中的主要烃类化合物为D-柠檬烯,具有令人愉快的、新鲜的甜味,有类似柠檬的香味,含量高达10.38%。百一

表1 不同品牌的橄榄油样品 HS-SPME-GC-MS 分析结果

Table 1 The relative contents of different brands of olive oil samples HS-SPME-GC-MS analysis

化合物名称	相对百分含量(%)				
	1号	2号	3号	4号	5号
烃类含量(40种)	23.54 ± 3.52	29.64 ± 2.67	39.39 ± 2.40	23.57 ± 1.84	8.65 ± 2.44
乙基环丙烷	0.45 ± 0.13	-	-	-	-
丙基环丙烷	1.90 ± 0.60	-	-	-	-
2,2,4-三甲基己烷	0.98 ± 0.23	-	-	-	-
2,2,3,4-四甲基戊烷	-	-	-	-	1.82 ± 0.55
2,2,4-三甲基戊烷	1.60 ± 0.60	-	-	-	-
癸烷	9.97 ± 0.90	-	-	-	-
十一烷	-	-	0.55 ± 0.16	-	0.59 ± 0.44
十二烷	-	-	-	6.26 ± 0.30	-
十四烷	-	-	0.51 ± 0.19	-	-
1-癸烯	-	12.64 ± 0.05	-	-	-
1-十三烯	-	-	23.17 ± 0.03	-	-
E-2-庚烯	2.12 ± 0.27	-	-	-	-
E-1,3-二异丙基环丁烷	0.34 ± 0.12	-	-	-	-
2,4-二甲基己烷	0.83 ± 0.06	-	-	-	-
6-乙基-2-甲基辛烷	3.34 ± 0.46	-	-	-	-
6-甲基-1-辛烯	1.22 ± 0.40	-	-	-	-
2,5,9-三甲基癸烷	0.39 ± 0.11	-	-	-	-
吡咯烷	0.40 ± 0.3	-	-	-	-
3-乙基-1,5-辛二烯	-	1.81 ± 0.02	0.92 ± 0.09	-	-
3,5-二甲基-1,6-庚二烯	-	1.48 ± 0.37	-	-	-
3-(1-甲基乙基)-环己烯	-	1.31 ± 0.48	-	-	-
2,2,4,6,6-五甲基庚烷	-	2.11 ± 0.23	-	-	-
E-3,3-二甲基-1,5-庚二烯	-	1.43 ± 0.45	-	-	-
2-甲基-6-亚甲基-2-辛烯	-	1.78 ± 0.26	-	-	-
(Z)-2-庚烯	-	1.31 ± 0.06	0.36 ± 0.09	1.19 ± 0.31	1.23 ± 0.76
3,4-二甲基-1,2-二乙基环丁烷,	-	0.29 ± 0.04	-	-	-
(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	-	1.58 ± 0.25	3.04 ± 0.31	-	1.54 ± 0.26
3-乙基-1,4-己二烯	-	0.86 ± 0.01	-	1.20 ± 0.08	0.83 ± 0.61
9-己基十七烷	-	-	-	-	1.00 ± 0.38
1,1-二甲基-3-亚甲基-2-乙烯基环己烷,	-	1.99 ± 0.01	1.59 ± 0.48	-	-
辛烷	-	-	2.22 ± 0.35	-	-
1-甲氧基己烷	-	-	1.21 ± 0.08	-	-
(Z)-1-甲氧基-3-己烯	-	-	1.18 ± 0.16	-	-
1,1-二甲基-2-(1-甲基-2-丙烯基)-环丙烷	-	-	1.54 ± 0.16	-	-
3,4-二甲基-1,5-庚二烯	-	-	0.75 ± 0.18	-	-
4,8-二甲基-1,7-壬二烯	-	-	1.11 ± 0.18	-	-
3,5-二甲基辛烷	-	-	-	4.54 ± 0.32	-
D-柠檬烯	-	-	-	10.38 ± 0.83	-
α-衣兰烯	-	0.55 ± 0.28	-	-	-
α-金合欢烯	-	0.50 ± 0.20	1.24 ± 0.09	-	1.64 ± 0.26
醛类含量(12种)	46.78 ± 2.21	25.2 ± 3.00	11.29 ± 2.10	29.24 ± 1.35	20.31 ± 3.17
戊醛	3.13 ± 1.36	-	-	-	-
己醛	22.17 ± 1.00	4.62 ± 0.73	1.51 ± 0.16	14.76 ± 0.20	7.19 ± 0.90
2-己烯醛	7.71 ± 0.04	11.44 ± 0.67	4.71 ± 1.16	3.71 ± 0.06	-
庚醛	3.99 ± 0.04	-	-	-	-
(E,E)-2,4-辛二烯醛	1.22 ± 0.16	-	-	-	-

续表

化合物名称	相对百分含量(%)				
	1号	2号	3号	4号	5号
2-甲基戊醛	0.82 ± 0.30	-	-	-	-
壬醛	7.74 ± 0.31	7.13 ± 0.56	4.47 ± 0.47	10.77 ± 1.21	7.80 ± 2.81
甲基乙二醛	-	0.38 ± 0.09	-	-	-
(E,E)-2,4-庚二烯醛	-	1.32 ± 0.73	-	-	1.07 ± 0.19
(E)-2-癸烯醛	-	0.31 ± 0.22	0.60 ± 0.31	-	-
(E)-2-己烯醛	-	-	-	-	3.49 ± 0.05
(Z)-2-癸烯醛	-	-	-	-	0.76 ± 0.17
酸类含量(2种)	6.49 ± 1.13	4.79 ± 0.24	1.67 ± 0.12	0.00 ± 0.00	1.39 ± 0.21
醋酸	5.66 ± 0.88	4.79 ± 0.24	1.67 ± 0.12	-	1.39 ± 0.21
丁酸	0.83 ± 0.25	-	-	-	-
醇类含量(8种)	5.5 ± 1.35	15.7 ± 3.30	13.97 ± 1.52	26.12 ± 1.52	9.25 ± 2.92
2-丁醇	0.90 ± 0.20	-	-	-	-
E-2-己烯-1-醇	0.73 ± 0.20	3.77 ± 2.22	2.47 ± 0.24	-	-
辛醇	3.40 ± 0.70	-	-	-	-
4-甲基-1-己醇	0.47 ± 0.25	-	-	-	-
Z-3-己烯-1-醇	-	11.93 ± 1.08	11.50 ± 1.28	-	-
3,7-二甲基-1-辛醇	-	-	-	14.18 ± 0.57	-
3-己烯-1-醇	-	-	-	11.94 ± 0.95	7.87 ± 2.76
(Z)-2-己烯-1-醇	-	-	-	-	1.38 ± 0.16
酯类含量(5种)	11.49 ± 1.93	22.94 ± 1.73	32.95 ± 3.63	21.07 ± 1.55	32.92 ± 2.67
1,2,4-苯三酸-1,2-二甲基酯	9.32 ± 1.10	-	-	-	3.91 ± 0.75
环丙烷羧酸-2-戊基酯	0.68 ± 0.45	-	-	-	-
Z-3-己烯-1-醇乙酸酯	1.49 ± 0.38	-	-	-	-
乙酸己酯	-	3.18 ± 1.60	-	1.26 ± 0.07	-
4-己烯-1-醇乙酸酯	-	19.76 ± 0.13	32.95 ± 3.63	19.81 ± 1.48	29.01 ± 1.92
酮类含量(5种)	4.20 ± 1.05	1.28 ± 0.67	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	2.41 ± 0.40
2-庚酮	1.80 ± 0.45	-	-	-	-
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.36 ± 0.11	0.77 ± 0.48	-	-	1.24 ± 0.18
2-辛酮	2.04 ± 0.49	-	-	-	-
3-甲基-2-戊酮	-	0.51 ± 0.19	-	-	-
Z-2-甲基环戊酮	-	-	-	-	1.17 ± 0.22
呋喃类含量(2种)	1.63 ± 0.90	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.99 ± 0.63
2-戊基呋喃	0.40 ± 0.30	-	-	-	-
2-丙基呋喃	1.23 ± 0.60	-	-	-	0.99 ± 0.63
其它类含量(2种)	0.00 ± 0.00	0.43 ± 0.11	0.72 ± 0.09	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
苯甲基胍	-	0.43 ± 0.11	-	-	-
1-[4-羟基苄基]-6-甲氧基-7-醇-3,4-二氢异喹啉	-	-	0.72 ± 0.09	-	-

注“-”表示未检出。

牌橄榄油和福恩牌橄榄油,帆船牌橄榄油和斯巴达牌橄榄油虽是不同品牌的橄榄油,但是检测出相同的烃类化合物。

2.3.2 醇类化合物及风味 醇类物质是橄榄油中起关键作用的风味物质之一,醇类化合物主要来自脂肪的氧化、碳水化合物生化代谢及脂肪酸衍生化或羰基化合物的还原,醇类化合物大部分都具有令人愉快的香气^[14]。实验检出的醇类有Z-3-己烯-1-醇、3,7-二甲基-1-辛醇和3-己烯-1-醇。其中Z-3-己烯-1-醇存在于百一牌橄榄油和福恩牌橄榄

油中,3-己烯-1-醇含有强烈的新鲜草叶的清香。含量均高,分别为11.93%和11.50%。而在其他几个产地中却未检出。3-己烯-1-醇在帆船牌橄榄油和斯巴达橄榄油中均检出且含量都较高,分别为11.94%和7.87%。说明橄榄油中醇类化合物的异同与品牌无关。

2.3.3 醛类化合物及风味 醛类化合物是橄榄油起关键作用的风味物质之一,其阈值通常比其他化合物的阈值低,可能来源于不饱和脂肪酸氧化后形成过氧化物的裂解。本文共检测出12种醛类(见表

1) 它们的相对含量均较低, 醛类较高物质在百一牌橄榄油中含量为 11.44%, 帆船牌橄榄油含量为 10.77%。己醛和壬醛是 5 种橄榄油的共同挥发性物质, 己醛具有青香和果香^[15], 壬醛呈玫瑰香、柑橘香。因此不能用此来鉴别橄榄油的品种。2-己烯醛在斯巴达橄榄油中未检出, 在其他四种橄榄油中均存在。

2-己烯醛具有青香、醛香、果香、辛香、脂肪香。在未稀释之前, 香气强烈而尖刺, 在稀释后有令人愉快的绿叶清香和水果香气。(E)-2-己烯醛和(Z)-2-癸烯醛只存在于斯巴达的橄榄油中, 因此可以用这两种物质来鉴别斯巴达牌和其他品牌的橄榄油。

2.3.4 酯类化合物及风味 酯类物质一般是由发酵或者脂质代谢生成的羧酸和醇酯化后的产物^[16]。一般具有令人愉快的水果香气或酒香味, 可改善橄榄油的风味。由表 1 可知 5 种橄榄油中共检测 5 种酯类化合物, 主要的酯类有 1,2,4-苯三酸-1,2-二甲基酯和 4-己烯-1-醇乙酸酯, 其中 1,2,4-苯三酸-1,2-二甲基酯只存在于曼托瓦牌橄榄油和斯巴达牌橄榄油中, 而 4-己烯-1-醇乙酸酯存在于百一牌橄榄油、福恩牌橄榄油、帆船牌橄榄油和曼托瓦牌橄榄油中, 而乙酸乙酯只存在于百一牌橄榄油和帆船牌橄榄油中, 环丙烷羧酸-2-戊基酯和 Z-3-己烯-1-醇乙酸酯只存在于曼托瓦牌橄榄油中。可以根据这些酯类化合物来鉴别和区分 5 种不同品牌的橄榄油。

2.3.5 酮类化合物及风味 酮类化合物通常具有特殊的香气, 对橄榄油风味的贡献率较大。酮类化合物的来源途径主要是多不饱和脂肪酸的氧化或热降解、氨基酸降解或微生物氧化^[17]。多数的酮类物质具有清香气味, 有花香和果香, 香味优异持久。本次实验共检测出 5 种酮类化合物, 其中 Z-2-甲基环戊酮和 2-庚酮为主要挥发性化合物, 且 Z-2-甲基环戊酮只存在于斯巴达牌的橄榄油中, 这可能是由于品牌的不同所独有的挥发性物质, 可以以此来和其他 4 种橄榄油进行区分。

3 讨论

利用电子鼻的线性判别式分析(LDA)能快速、有效地区分常温下不同品牌的橄榄油风味物质变化, 利用判别函数(DFA)验证模型的准确性, 使得运用电子鼻区分鉴别不同品牌橄榄油的可信度得到保证。通过电子鼻对 5 种橄榄油中的气味进行区分后发现 5 种不同品牌橄榄油的分析数据点分布于各自区域, 没有重叠, 表明电子气味指纹分析技术能够准确识别出不同品牌橄榄油的特征气味, 并能对其进行良好区分。为了使结果更有说服力, 运用顶空固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对其挥发性成分做进一步分析和鉴定, 以具体探明不同品牌橄榄油在常温下的挥发性物质。研究发现, 醛类物质的气味阈值较低^[18], 一般具有青香、果香、坚果香和甜香, 其香气类型与浓度相关。己醛和壬醛在 5 种橄榄油样品检测到的量最多, 对橄榄油品质的影响较大。而己醛和壬醛分别具有青香、果香、巧克力香和蜡香、柑橘香、花香。能够保持橄榄油一定程度的香味。2-己烯醛在斯巴达橄榄油中未检出,

在其他四种橄榄油中均存在。2-己烯醛具有青香、醛香、果香、辛香、脂肪香。在未稀释之前, 香气强烈而尖刺, 在稀释后有令人愉快的绿叶清香和水果香气。这可能就是斯巴达牌橄榄油与其他四种橄榄油香味有别的原因之一。醇类物质是橄榄油中起关键作用的风味物质之一, 醇类化合物主要来自脂肪的氧化、碳水化合物生化代谢及脂肪酸衍生化或羰基化合物的还原, 醇类化合物大部分都具有令人愉快的香气^[14]。此外研究还发现, 饱和的醇类物质具有较高的阈值, 而不饱和醇类物质阈值较低, 对风味贡献较大^[19]。通过检测发现, 百一牌橄榄油和福恩牌橄榄油中的 Z-3-己烯-1-醇都具有较高的含量, 分别为 11.93% 和 11.50%。3-己烯-1-醇含有强烈的新鲜草叶的清香。而在其他 3 种橄榄油中却未检测到。帆船牌橄榄油中检测到的 3,7-二甲基-1-辛醇(14.18%)含量较高, 呈甜的玫瑰香气, 且只存在于帆船牌橄榄油中。这可能导致帆船牌橄榄油与其他橄榄油的风味有差异。酯类物质一般是由发酵或者脂质代谢生成的羧酸和醇酯化后的产物^[16]。一般具有令人愉快的水果香气或酒香味, 可改善橄榄油的风味。4-己烯-1-醇乙酸酯存在于除了曼托瓦系列橄榄油的其他四种橄榄油中, 且含量均较高, 分别为 19.76%、32.95%、19.81% 和 29.01%。此外, 乙酸乙酯存在于百一牌和帆船牌橄榄油中, 乙酸乙酯有强烈的醚似的气味, 清灵、微带果香的酒香, 对于橄榄油风味的形成具有重要作用。酮类化合物通常具有特殊的香气, 对橄榄油风味的贡献率较大。酮类化合物的来源途径主要是多不饱和脂肪酸的氧化或热降解、氨基酸降解或微生物氧化^[17]。多数的酮类物质具有清香气味, 有花香和果香, 香味优异持久。6-甲基-5-庚烯-2-酮在曼托瓦、百一牌和斯巴达中均有检测到, 而在福恩和帆船牌中未检测到。烃类化合物可能是烷基自由基脂质自氧化或类胡萝卜素降解产生的^[13], 大部分烃类物质香气较弱或无气味。1-十三烯(23.17%)和 D-柠檬烯(10.38%), 分别只存在于福恩牌橄榄油和帆船牌橄榄油中。D-柠檬烯, 具有令人愉快的、新鲜的甜味, 有类似柠檬的香味。此外还有一些萜烯类 α -金合欢烯、 α -衣兰烯被鉴定出, 这些化合物的含量很大程度上取决于品种效应, 可以作为橄榄油品种的标记物^[20-21]。相对含量较高的还有(Z)-2-庚烯和 3-乙基-1,4-己二烯等烯类。具有香气, 对于橄榄油风味的形成亦具有重要作用。不同品牌的橄榄油分析得出, 醛类化合物则以福恩牌最低, 百一牌和帆船牌差别不大, 曼托瓦含量最高, 斯巴达次之; 而酮类化合物曼托瓦、百一牌和斯巴达牌相对变化不大, 而福恩和帆船牌没有酮类物质; 酸类物质仅不存在于帆船牌中。醇类化合物在帆船牌中的含量最高, 在曼托瓦系列中含量最低, 其他三个橄榄油则变化不大。酯类化合物在福恩牌橄榄油中含量最高, 斯巴达橄榄油次之, 在曼托瓦系列中相对较小。因此醛类、酸类和酮类物质可作为 3 个不同品牌橄榄油的一个重要指标。此外, 1 号和 2 号橄榄油中, 醛类物质曼托瓦系列明显高于百一牌, 醇类物质百一牌明显高于曼托瓦系列, 酯类物质百一牌

明显高于曼托瓦系列。此指标在一定程度上能够有效地检测和区分不同品牌的橄榄油。对于3号和4号橄榄油, 酸类化合物只存在于福恩牌橄榄油中, 醇类物质帆船牌明显高于福恩牌橄榄油, 因此酸类和醇类亦可作为3号和4号橄榄油不同品牌的一个重要指标。

4 结论

电子鼻可以区分曼托瓦系列、百一牌、福恩、帆船和斯巴达系列橄榄油, HS-SPME-GC-MS 联用仪鉴定出癸烷、E-2-庚烯、6-乙基-2-甲基辛烷、戊醛、庚醛、辛醇和2-辛酮是曼托瓦系列橄榄油的特征挥发性物质, 1-癸烯和2,2,4,6,6-五甲基庚烷是百一牌橄榄油的特征挥发性物质, 1-十三烯和辛烷是福恩牌橄榄油的特征挥发性物质, 十二烷、3,5-二甲基辛烷、D-柠檬烯和3,7-二甲基-1-辛醇是帆船牌橄榄油的特性挥发物质, (E)-2-己烯醛是斯巴达系列橄榄油的特征挥发物质。不同品牌的橄榄油之间共有的关键风味化合物主要有己醛和壬醛。橄榄油品牌不同, 主要的挥发性成分种类及其相对含量有差异。

参考文献

- [1] 徐莉, 王若兰, 高雪琴. 橄榄油的类型和特性[J]. 中国食物与营养, 2006(10): 46-48.
- [2] 徐莉, 王若兰, 孙海燕. 橄榄油储藏稳定性研究[J]. 食品科技, 2007, 1(57): 182-185.
- [3] 翁欣欣, 陆峰, 王传现, 等. 近红外光谱-BP神经网络-PLS法用于橄榄油掺杂分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3283-3287.
- [4] 庄小丽, 相玉红, 强洪, 等. 近红外光谱和化学计量学方法用于橄榄油品质分析与掺杂量检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 933-936.
- [5] 王传现, 褚庆华, 倪昕路, 等. 近红外光谱法用于橄榄油的快速无损鉴别[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 402-404.
- [6] 陈永明, 林萍, 何勇. 基于遗传算法的近红外光谱橄榄油产地鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 671-674.
- [7] 王求娟, 郑珍珍, 苏秀榕, 等. 利用传统酒酿发酵改善鲤鱼风味[J]. 中国食品学报, 2015, 15(7): 203-211.
- [8] 刘红, 杨荣华, 戴志远, 等. 利用鲢鱼制备肉味香精及其香气成分的分析[J]. 中国食品学报, 2010, 10(2): 149-153.
- [9] 张晓敏, 朱丽敏, 张捷, 等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 175-178.
- [10] 王霞, 黄健, 侯云丹, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J]. 食品科学, 2012, 12(2): 1-2.
- [11] 黄建, 王霞, 侯云丹, 等. 加热温度对牡蛎挥发性风味成分的影响[J]. 核农学报, 2012, 26(2): 311-316.
- [12] 丁媛, 徐茂琴, 缪芳芳, 等. 贝类气味指纹模型的建立[J]. 核农学报, 2014, 28(5): 861-868.
- [13] Bianchi F, Careri M, Musci M. Fish and food safety: determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis[J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 1049-1053.
- [14] 李松林, 蒋长兴, 聂凌鸿, 等. 风鸡腌制和风干过程中挥发性成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(3): 191-198.
- [15] 丁浩宸, 李栋芳, 张燕平, 等. 南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(2): 53-62.
- [16] Chen D, Zhang M. Analysis of volatile compounds in Chinese mitten crab[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2010, 14(3): 297-300.
- [17] Xie Jianchun, Sun Baoguo, Zheng Fuping. Volatile flavor constituents in roasted pork of mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(12): 506-514.
- [18] T C-Y Hsieh, W Vejaphanl, S S Williams, et al. Volatile flavor components in thermally processed louisiana red swamp crayfish and blue crab[J]. American Chemical Society, 1989, 4(9): 386-395.
- [19] 赵亮, 马凌云. GC-MS 法分析南湾鱮鱼肉挥发性成分的组成[J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 80-82.
- [20] Luna G. Characterization of monovarietal virgin olive oils[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2002, 104: 614-627.
- [21] Temime S B, Campeol E, Cioni P L, et al. Volatile compounds from Chétoui olive oil and variations induced by growing area[J]. Food Chem, 2006, 99(2): 315-325.