

GC-MS 与 E-Nose 结合 PCA 和 HCA 用于陇南橄榄油品质研究

闫辉强¹, 马君义¹, 吕孝飞¹, 杨立华¹, 孔维宝¹, 王惠明², 邓煜², 金凤³

(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;
3. 陇南市祥宇油橄榄开发有限责任公司, 甘肃 陇南 746000)

摘要: 以陇南大堡油橄榄品种示范园种植的 20 个油橄榄品种为试样, 利用压榨法提取橄榄油, 采用 GC-MS 与 E-Nose 对其脂肪酸组成及风味物质进行测定。在此基础上, 结合主成分分析(PCA)和聚类分析(HCA)对其品质进行分析。结果表明: 20 个油橄榄品种鲜果出油率在 1.30%~23.50% 之间, 平均出油率为 11.91%; 主要脂肪酸及其含量分别为油酸 58.96%~74.86%、棕榈酸 12.20%~21.04%、亚油酸 4.06%~18.62%、硬脂酸 1.61%~4.73%、亚麻酸未检出~1.48% 及棕榈烯酸 0.57%~3.14%。饱和脂肪酸(SFA)占 16.54%~25.77%, 单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)分别占 60.95%~75.86% 和 4.54%~19.89%, MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 分别为 3.10~16.71 和 3.21~18.44; 从脂肪酸的 PCA 综合得分可知, 20 个品种中‘皮削利’的品质最好, ‘法加’最差, HCA 表明 20 个品种共分为 5 个类群, 同一类群中橄榄油的脂肪酸组成与含量相似, 不同类群之间存在差异。橄榄油风味物质 E-Nose 分析表明, 不同品种的橄榄油有不同的风味特征, 通过 PCA 可将 20 个品种分为 7 组, 前 4 组之间能够明显区分, 后 3 组之间分布较近, 但均能较好地区分。

关键词: 油橄榄; 品质分析; 风味物质; 脂肪酸

中图分类号: TS255.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)02-0044-07

Quality research of Longnan olive oil by GC-MS and E-Nose combined with PCA and HCA

YAN Huiqiang¹, MA Junyi¹, LÜ Xiaofei¹, YANG Lihua¹, KONG Weibao¹,
WANG Huiming², DENG Yu², JIN Feng³

(1. College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Olive, Longnan Economic Forest Research Institute, Longnan 746000, Gansu, China; 3. Longnan Xiangyu Olive Development Limited Liability Company, Longnan 746000, Gansu, China)

Abstract: Taking 20 olive varieties in Dabu olive varieties demonstration garden as samples, the olive oil was extracted by press method. The fatty acid compositions and flavor substances were detected by GC-MS and electronic nose (E-Nose) respectively, then the qualities of different varieties of olive oils were analyzed by hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA). The results showed that the fresh fruit oil yield of the 20 olive varieties was between 1.30% and 23.50%, and the

average oil yield was 11.91%. The main fatty acids and their contents were: oleic acid (58.96% - 74.86%), palmitic acid (12.20% - 21.04%), linoleic acid (4.06% - 18.62%), stearic acid (1.61% - 4.73%), linolenic acid (not detected - 1.48%) and palmitoleic acid (0.57% - 3.14%). The saturated fatty acids (SFA), mo-

收稿日期: 2019-04-25; 修回日期: 2019-09-27

基金项目: 甘肃省基础研究创新群体计划项目 (1506RJIA116); 中央引导地方科技发展专项

作者简介: 闫辉强(1995), 男, 硕士研究生, 主要从事农产品加工贮藏与检测分析研究(E-mail) 1639136466@qq.com。

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

nounsaturated fatty acids (MUFA) and polyunsaturated fatty acids (PUFA) accounted for 16.54% - 25.77% ,60.95% - 75.86% and 4.54% - 19.89% respectively , and MUFA/PUFA and $C_{18:1}/C_{18:2}$ were 3.10 - 16.71 and 3.21 - 18.44 , respectively. According to the main component comprehensive scores of PCA , the quality of the Picholine was the best among the 20 varieties , while the quality of the Faga was the worst. According to HCA , 20 varieties could be divided into five groups , the fatty acid compositions and contents of olive oil were similar in the same group , while they were different among different groups. According to E - Nose , different varieties of olive oil had different flavor characteristics. The 20 varieties could be divided into seven groups by PCA , the first four groups could be clearly distinguished , the last three groups were relatively close , but they could be better differentiated.

Key words: olive; quality analysis; flavor substance; fatty acid

油橄榄 (*Olea europaea* L.) 属于木犀科木犀榄属常绿阔叶乔木,是世界著名的四大木本油料植物之一。我国于1964年开始引种油橄榄,主要种植区为白龙江低山河谷区、长江三峡低山河谷区、金沙江干热河谷区。陇南武都区属于最佳适生区,是我国四大油橄榄种植和加工基地之一^[1-2]。目前,陇南油橄榄的种植面积已达4万hm²,占全国的50%,年产油橄榄鲜果3.8万t(占全国的81%),年产初榨橄榄油5700t(占全国的85%),综合产值达18.2亿元(占全国的75%)^[3]。

橄榄油是新鲜的油橄榄果实通过机械加工(压榨离心)提取得到,有效地保留了油橄榄鲜果中特有的芳香和天然营养成分。橄榄油中富含不饱和脂肪酸、维生素、多酚化合物以及烯烴类挥发性芳香成分^[4],长期食用具有增强消化系统功能,减少心血管疾病等功效^[5]。橄榄油脂肪酸组成、营养成分和挥发性物质(风味)等易受到品种、气候、地区和加工条件^[6-7]等因素的影响。目前,国内外关于不同品种初榨橄榄油的研究主要集中在对初榨橄榄油脂肪酸组成和挥发性风味成分的分析^[8-9],而通过不同品种橄榄油的脂肪酸和风味物质组成进行品质分析的研究鲜有报道。本文以陇南武都引种栽培的20个品种的油橄榄果为研究对象,通过脂肪酸和风味物质组成,对不同品种的鲜果橄榄油进行品质分析,为引种栽培和新品种选育提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

20个品种的油橄榄果实于2017年10—12月采自陇南市经济林研究院大堡油橄榄品种示范园(海拔1036~1048m;平均气温15.3℃,最高气温38℃,最低气温-7℃;相对湿度56.6%,年降水量468mm,日照时数1871h;土壤土质pH7.9)。20

个品种均为第六成熟度(果皮全黑,果肉小于1/2红色)^[10]。

10种脂肪酸甲酯混标($C_{16} \sim C_{22}$),美国NU-CHEK-PREP公司;石油醚(30~60℃)、甲醇、氢氧化钠、无水硫酸钠,均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器与设备

Trace 1300 ISQ 气相色谱-质谱联用仪, Thermo Fisher Scientific; Abencor 橄榄分析系统(包括锤磨机、热搅拌机及离心机),西班牙MC2 Ingenieria公司;PEN 3.5 电子鼻气体指纹分析仪,德国Airsense。

1.2 实验方法

1.2.1 橄榄油的提取

准确称取第六成熟度的油橄榄果800g,并逐粒放入锤磨机中进行粉碎,粉碎完成后将果肉和果核完全混合均匀。用融合罐称取700g混合物,将融合罐放入融合搅拌器在30℃水浴锅和50r/min的融合条件下融合60min,之后加入30mL25℃的水继续融合30min。将融合后的混合物置于5000r/min的离心机离心60s,移取分离的油相和水相于250mL的量筒中,再加入25℃的水50mL,重复上述步骤2次,收集离心后的油相和水相于同一量筒中,用25℃的水定容至刻度。静置30min,读取油相的体积,记录数据并移取油相于收集瓶中,密封并低温保存。按下式计算出油率。

$$\text{出油率} = \frac{\text{油的体积} \times 0.915}{\text{初始果浆质量}} \times 100\%$$

1.2.2 脂肪酸组成分析

1.2.2.1 甲酯化

采用酯交换法对油样进行甲酯化^[11]。精密称取油样约0.30g于20mL的具塞试管中,加5mL氢氧化钠-甲醇溶液(0.5mol/L)摇匀,在常温或25℃水浴下反应40min,每5min振摇1次,取出后

加入 5 mL 石油醚 摇匀 静置 再加入 5 mL 蒸馏水 , 用移液枪吸取上层有机相于离心管中 , 加无水硫酸钠干燥 , 离心 过滤 稀释后进样分析。

1.2.2.2 GC-MS 分析

GC 条件: 色谱柱为 AE-FFAP 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm ϕ . 25 μ m); 载气为 99.999% 的高纯氦气; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 升温程序为 160 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 190 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 210 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 5 min; 进样量 1 μ L; 进样方式为分流进样, 分流比 50:1; 载气模式为恒流模式; 载气流速 1.0 mL/min; GC-MS 接口温度 250 $^{\circ}$ C。

MS 条件: 传输线温度 250 $^{\circ}$ C; 电离方式 EI; 电离电压 70 eV; 离子源温度 280 $^{\circ}$ C; 质量扫描方式为 Full Scan; 质量扫描范围(m/z) 50 ~ 650; 溶剂延迟 3 min; NIST 2011 版质谱数据库。

1.2.2.3 脂肪酸的定性定量分析

采用 NIST 2011 版质谱数据库检索并结合 C_{16} ~ C_{22} 脂肪酸甲酯混标比对分析定性, 采用峰面积归一化法计算橄榄油中主要脂肪酸的相对含量。

1.2.3 电子鼻(E-Nose)风味识别与区分

样品气体采集方法: 称取初榨橄榄油样品 15 mL 于顶空进样瓶中, 盖上瓶盖, 30 $^{\circ}$ C 下保温 30 min, 取瓶内顶空气体进行电子鼻检测。

电子鼻检测条件: 样品采集时间 70 s, 传感器清洗时间 120 s, 调零时间 5 s, 进样准备时间 5 s, 进样流量 300 mL/min。

1.2.4 数据处理与统计分析

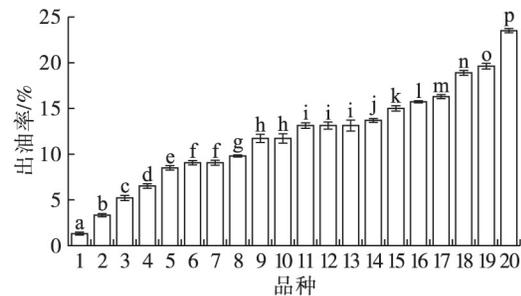
采用 Duncan's multiple range test 分析方法进行出油率和脂肪酸组成分析, 结果以 " $\bar{x} \pm s$ " 表示, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义; 采用 SPSS 20.0 进行 HCA 和 PCA 分析, 应用 Origin 9.0 和 Winmuster 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同品种油橄榄鲜果出油率的分析比较(见图 1)

由图 1 可知, 鲜果出油率大于 20% 的仅有 '海口', 为 23.50%, 出油率 15% ~ 20% 的有 5 种, 10% ~ 15% 的有 6 种, 5% ~ 10% 的有 6 种, 小于 5% 的有 2 种。20 个品种的鲜果平均出油率为 11.91%, 鲜果出油率最高品种 '海口' 与最低品种 '果大尔' (出油率 1.30%) 相差 22.20 个百分点。不同品种之间鲜果出油率不同, 可以根据出油率的高低判断果用品种和油用品种。含油率高的油用品

种果实主要用来榨取优质食用橄榄油, 果用品种果实主要用来加工食用果品, 具有果肉含量高、果核小和营养丰富等特点^[12]。



注: 1. 果大尔; 2. 贺吉; 3. 小苹果; 4. 格洛桑; 5. 拉多丽亚; 6. 柯尼卡; 7. 豆果; 8. 皮削利; 9. 皮瓜尔; 10. 诺切阿纳; 11. 莱星; 12. 法加; 13. 玉蝉; 14. 瓦拉; 15. 爱桑; 16. 格里昂; 17. 中山; 18. F-17; 19. 云台; 20. 海口。

图 1 不同品种的油橄榄鲜果出油率 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

2.2 脂肪酸分析

2.2.1 不同品种橄榄油的脂肪酸组成与含量

表 1 为不同品种橄榄油的脂肪酸组成与含量, 表 2 为不同品种橄榄油的 MUFA/PUFA、 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 。由表 1 可知 20 个品种的橄榄油中共检测出 11 种脂肪酸, 其中饱和脂肪酸 5 种, 不饱和脂肪酸 6 种。油酸含量最高, 占 58.96% ~ 74.86%, 其次是棕榈酸, 占 12.20% ~ 21.04%, 亚油酸和硬脂酸分别占 4.06% ~ 18.62% 和 1.61% ~ 4.73%, 亚麻酸和棕榈烯酸分别占未检出 ~ 1.48% 和 0.57% ~ 3.14%。在少数品种中还检测出微量的十七碳酸、十七碳烯酸、花生烯酸和山萘酸。SFA 占 16.54% ~ 25.77%, MUFA 和 PUFA 分别占 60.95% ~ 75.86% 和 4.54% ~ 19.89%。由表 2 可知, MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 分别为 3.10 ~ 16.71 和 3.21 ~ 18.44。

橄榄油中高含量的单不饱和脂肪酸和较低含量的饱和脂肪酸对维持血液中胆固醇水平有积极作用^[13]。单不饱和脂肪酸的含量越高, 油脂的品质越好、风味更佳; 多不饱和脂肪酸极易与氧反应而降解为挥发性成分, 容易引起油脂的酸败变质^[14]。 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 作为衡量植物油脂稳定性的一个参数, 具有较高稳定性的油脂其比值越大^[15-16]。从表 2 可知, $C_{18:1}/C_{18:2}$ 最大的 5 个品种依次为 '皮削利' '柯尼卡' '皮瓜尔' '小苹果' 和 '莱星', 分别为 18.44、14.99、13.49、11.08 和 10.34, 说明这 5 种橄榄油稳定性较好; $C_{18:1}/C_{18:2}$ 最小的 5 个品种依次为 '爱桑' 'F-17' '海口' '瓦拉' 和 '法加', 分别为 5.11、4.73、4.60、3.74 和 3.21, 说明这 5 种高含量的多不饱和脂肪酸使橄榄油容易氧化降解、稳定性变差。

表 1 摇不同品种橄榄油脂肪酸组成与含量 ($\bar{x} \pm s$ $n=3$)

品种	棕榈酸	棕榈烯酸	十七碳烯酸	十七碳酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	花生酸	花生烯酸	山萘酸	SFA	MUFA	PUFA
果达尔	13.75 ± 0.05d	0.78 ± 0.02c	-	0.30 ± 0.01d	4.05 ± 0.02hi	67.51 ± 0.08gh	10.16 ± 0.06hi	0.99 ± 0.01f	0.43 ± 0.02e	0.32 ± 0.01b	-	18.23 ± 0.01e	68.91 ± 0.09g	11.15 ± 0.01h
贺吉	12.20 ± 0.02a	0.57 ± 0.04a	-	-	4.73 ± 0.14m	69.36 ± 0.07j	10.09 ± 0.29h	0.79 ± 0.04d	0.39 ± 0.01d	0.28 ± 0.01a	-	17.32 ± 0.06d	70.21 ± 0.06h	10.88 ± 0.03g
小苹果	15.03 ± 0.07h	1.32 ± 0.02i	-	-	4.63 ± 0.03lm	69.13 ± 0.07ij	6.24 ± 0.14d	0.54 ± 0.02b	0.44 ± 0.05e	-	-	20.10 ± 0.03i	70.45 ± 0.1h	6.78 ± 0.05d
格洛桑	17.86 ± 0.15p	3.14 ± 0.04p	-	-	2.37 ± 0.05c	62.01 ± 0.92b	11.04 ± 0.05j	0.68 ± 0.04c	0.32 ± 0.01b	-	-	20.55 ± 0.03j	65.15 ± 0.91ede	11.72 ± 0.08j
拉多丽亚	16.36 ± 0.09l	1.26 ± 0.03h	-	-	4.63 ± 0.08lm	61.62 ± 0.60hc	11.76 ± 0.07l	1.18 ± 0.03h	0.64 ± 0.03i	0.49 ± 0.03e	-	21.63 ± 0.03m	63.37 ± 0.59c	12.94 ± 0.07l
柯尼卡	14.28 ± 0.03e	1.38 ± 0.02j	-	-	3.95 ± 0.04gh	71.34 ± 0.32k	4.76 ± 0.03b	0.56 ± 0.02b	0.44 ± 0.04e	-	-	18.67 ± 0.07f	72.72 ± 0.33i	5.32 ± 0.02b
豆果	15.23 ± 0.22i	1.90 ± 0.02n	-	-	1.61 ± 0.04a	65.99 ± 0.22ef	10.30 ± 0.13i	0.48 ± 0.02a	0.28 ± 0.02a	-	-	17.12 ± 0.02c	67.89 ± 0.22f	10.78 ± 0.06g
皮削利	13.10 ± 0.16b	1.00 ± 0.01d	-	-	3.16 ± 0.07f	74.86 ± 0.78m	4.06 ± 0.06a	0.48 ± 0.01a	0.28 ± 0.03a	-	-	16.54 ± 0.07a	75.86 ± 0.79k	4.54 ± 0.06a
皮瓜尔	14.35 ± 0.08f	1.06 ± 0.02e	0.10 ± 0.02b	0.10 ± 0.02b	4.71 ± 0.11m	72.31 ± 0.56l	5.36 ± 0.02c	0.76 ± 0.01d	0.47 ± 0.02f	0.31 ± 0.02b	0.12 ± 0.01a	19.75 ± 0.29h	73.81 ± 0.58j	6.12 ± 0.08c
诺切阿纳	16.41 ± 0.12m	1.77 ± 0.04m	0.10 ± 0.01b	0.35 ± 0.02d	4.37 ± 0.04j	62.40 ± 0.68cd	11.33 ± 0.41k	1.04 ± 0.03g	0.56 ± 0.02g	0.32 ± 0.01b	-	21.44 ± 0.03k	64.49 ± 0.69de	12.37 ± 0.05k
莱星	16.91 ± 0.46o	1.66 ± 0.02i	-	-	2.45 ± 0.02c	68.34 ± 0.9hi	6.61 ± 0.03e	摇摆-	0.36 ± 0.02c	0.32 ± 0.03b	-	19.72 ± 0.02h	70.32 ± 0.91h	6.61 ± 0.07d
法加	15.19 ± 0.41i	0.62 ± 0.01b	0.63 ± 0.01e	0.35 ± 0.02d	1.99 ± 0.03b	59.79 ± 0.67a	18.62 ± 1.02q	1.27 ± 0.05i	0.44 ± 0.04e	0.62 ± 0.04g	0.22 ± 0.01c	18.19 ± 0.03e	61.66 ± 0.68ab	19.89 ± 0.09q
玉蝉	21.04 ± 0.34r	2.67 ± 0.02o	-	0.22 ± 0.02c	3.89 ± 0.04g	59.00 ± 0.76a	9.80 ± 0.24g	1.14 ± 0.02h	0.61 ± 0.01h	0.52 ± 0.03f	0.23 ± 0.01c	25.77 ± 0.02o	62.41 ± 0.75b	10.94 ± 0.37g
瓦拉	13.39 ± 0.02c	0.62 ± 0.01b	0.08 ± 0.02a	0.23 ± 0.02e	2.78 ± 0.05e	63.12 ± 0.69d	16.89 ± 0.85p	1.48 ± 0.06j	0.47 ± 0.02f	0.61 ± 0.05g	0.17 ± 0.02b	16.89 ± 0.03b	64.58 ± 0.69e	18.37 ± 0.13p
爱桑	16.37 ± 0.06lm	1.27 ± 0.03h	0.32 ± 0.02c	-	4.55 ± 0.07kl	61.83 ± 0.54hc	12.10 ± 0.01m	1.15 ± 0.01h	0.56 ± 0.04g	0.31 ± 0.04b	-	21.80 ± 0.05l	63.41 ± 0.55c	13.25 ± 0.22m
格里昂	15.85 ± 0.17k	1.52 ± 0.02k	-	-	3.19 ± 0.03f	68.43 ± 0.96hij	6.77 ± 0.73e	0.79 ± 0.04d	0.43 ± 0.02e	-	-	19.47 ± 0.03g	69.95 ± 0.96h	7.56 ± 0.03e
中山	14.47 ± 0.25g	1.22 ± 0.01g	-	-	2.62 ± 0.01d	66.87 ± 0.05ig	10.93 ± 0.66j	0.55 ± 0.02b	0.31 ± 0.03b	-	-	17.40 ± 0.03d	68.09 ± 0.06fg	11.48 ± 0.06i
F-17	15.67 ± 0.09j	1.18 ± 0.02f	-	-	4.30 ± 0.05j	61.96 ± 0.14hc	13.10 ± 0.25o	1.07 ± 0.03g	0.61 ± 0.02h	0.40 ± 0.01c	-	20.58 ± 0.03j	63.54 ± 0.14cd	14.17 ± 0.14o
云台	16.76 ± 0.03n	1.65 ± 0.03l	-	-	4.15 ± 0.04i	65.56 ± 0.06e	8.13 ± 0.18f	0.84 ± 0.04bc	0.48 ± 0.02f	0.29 ± 0.02a	-	21.39 ± 0.04k	67.50 ± 0.06f	8.97 ± 0.03f
海口	19.43 ± 0.07q	1.37 ± 0.03j	-	0.17 ± 0.01b	4.48 ± 0.02k	58.96 ± 0.10a	12.83 ± 0.27n	0.95 ± 0.03f	0.56 ± 0.01g	0.45 ± 0.03d	-	24.47 ± 0.02n	60.95 ± 0.12a	13.78 ± 0.05n

摇注：“-”代表未检测到该物质，同一列不同字母表示有显著性差异 ($P < 0.05$)。

表 2 摇不同品种橄榄油的 MUFA/PUFA、 $C_{18:1}/C_{18:2}$ ($\bar{x} \pm s$ $n=3$)

项目	果达尔	贺吉	小苹果	格洛桑	拉多丽亚	柯尼卡	豆果	皮削利	皮瓜尔	诺切阿纳
MUFA/PUFA	6.18 ± 0.01i	6.45 ± 0.02j	10.39 ± 0.07m	5.56 ± 0.11f	4.90 ± 0.05d	13.67 ± 0.03p	6.30 ± 0.03ij	16.71 ± 0.15q	12.06 ± 0.07o	5.21 ± 0.04e
$C_{18:1}/C_{18:2}$	6.64 ± 0.01h	6.87 ± 0.02i	11.08 ± 0.03m	5.62 ± 0.09e	5.24 ± 0.05d	14.99 ± 0.08o	6.41 ± 0.04g	18.44 ± 0.21p	13.49 ± 0.01n	5.51 ± 0.04e

项目	莱星	法加	玉蝉	瓦拉	爱桑	格里昂	中山	云台	海口
MUFA/PUFA	10.64 ± 0.24n	3.10 ± 0.02a	5.70 ± 0.23g	3.52 ± 0.01b	4.79 ± 0.06d	9.25 ± 0.16l	5.93 ± 0.03h	7.53 ± 0.03k	4.42 ± 0.01c
$C_{18:1}/C_{18:2}$	10.34 ± 0.23l	3.21 ± 0.03a	6.02 ± 0.27f	3.74 ± 0.01b	5.11 ± 0.07d	10.11 ± 0.21k	6.12 ± 0.03f	8.06 ± 0.03j	4.60 ± 0.01c

摇注：同一行不同字母表示有显著性差异 ($P < 0.05$)。

2.2.2 不同品种橄榄油的脂肪酸组成与含量的主成分分析

将 SFA、MUFA、PUFA、MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 5 个单项指标利用 SPSS 软件进行主成分分析, 得到主成分个数及累积方差贡献率, 如表 3 所示。

表 3 主成分特征值和方差贡献率

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	3.842	71.278	71.278
2	1.006	25.674	96.952

由表 3 可知, 第 1 主成分的方差贡献率为 71.278%, 第 2 主成分的方差贡献率为 25.674%, 前 2 个主成分的累积方差贡献率为 96.952%, 且特征值均大于 1, 说明这 2 个主成分能够代表 5 个特征指标的绝大部分信息。

2 个主成分矩阵见表 4。由表 4 可知, 第一主成分上的性状指标主要是 MUFA、PUFA、MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$, 第二主成分上的性状指标主要是 SFA。

表 4 主成分矩阵

主成分	SFA	MUFA	PUFA	$C_{18:1}/C_{18:2}$	MUFA/PUFA
1	-0.417	0.968	-0.908	0.978	0.975
2	0.907	-0.186	-0.342	0.129	0.125

根据表 3、表 4, 计算不同品种橄榄油的主成分综合得分^[17]并进行排序, 结果如表 5 所示。

表 5 不同品种主成分综合得分

品种	综合得分	排名	品种	综合得分	排名
果大尔	-0.52	9	莱星	1.42	5
贺吉	-0.53	10	法加	-2.89	20
小苹果	1.52	4	玉蝉	0.45	8
格洛桑	-0.63	13	瓦拉	-2.65	19
拉多丽亚	-0.74	14	爱桑	-0.78	16
柯尼卡	2.41	2	格里昂	1.02	6
豆果	-0.74	15	中山	-0.85	17
皮削利	3.04	1	F-17	-1.20	18
皮瓜尔	2.20	3	云台	0.62	7
诺切阿纳	-0.57	11	海口	-0.58	12

由表 5 可知, 综合得分大于 1 的有 6 个品种, 得分排名前 5 的品种依次是‘皮削利’‘柯尼卡’‘皮瓜尔’‘小苹果’和‘莱星’, 其综合得分分别为 3.04、2.41、2.20、1.52 和 1.42, 综合得分在 0~1 之间的有 2 个品种, 综合得分小于 0 的有 12 个品种, 最低的 5 个品种依次为‘爱桑’‘中山’‘F-17’‘瓦拉’和‘法加’, 其综合得分分别为 -0.78、-0.85、-1.20、-2.65 和 -2.89。因此, 从脂肪酸的角度进行主成分分析可知 20 个品种中‘皮削利’的品质

最好, ‘法加’品质最差。

2.2.3 不同品种橄榄油的脂肪酸组成与含量的聚类分析

根据脂肪酸组成与含量对 20 个橄榄油品种进行聚类分析, 获取聚类谱系图, 如图 2 所示。

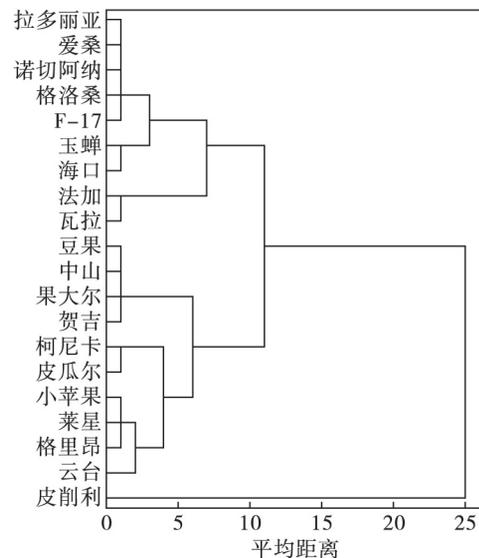


图 2 20 个橄榄油品种聚类谱系图

由图 2 可知, 当把平均距离的阈值设为 25 时, 20 个品种可分为 5 个类群。第 1 类群包含 1 个品种(‘皮削利’), 其特点是 SFA 和 PUFA 含量最低, MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 最大。第 2 类群包含 6 个品种(‘云台’‘格里昂’‘莱星’‘小苹果’‘皮瓜尔’和‘柯尼卡’), 特点是 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 较大。第 3 类群包含 4 个品种(‘贺吉’‘果大尔’‘中山’和‘豆果’), 特点是 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 较小。第 4 类群包含 2 个品种(‘瓦拉’和‘法加’), 特点是 PUFA 含量高, MUFA/PUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 最小。第 5 类群包含 7 个品种(‘海口’‘玉蝉’‘F-17’‘格洛桑’‘诺切阿纳’‘爱桑’和‘拉多丽亚’), 特点是 SFA 含量高, MUFA 含量低。结合表 1、表 2 及以上结果表明, 汇聚在同一类群中的品种, 其 SFA、MUFA 和 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 与其他类群的品种之间存在差异。

2.3 不同品种橄榄油风味物质组成的主成分分析

采用电子鼻的 10 个传感器获取的橄榄油风味物质载荷图如图 3 所示。

因子载荷是变量与公共因子的相关系数, 当某变量在某公共因子中的载荷绝对值越大, 表明该公共因子更能代表该变量。由图 3 可知, 在 10 种橄榄油风味物质成分中, 成分 1 更能代表芳香成分和苯类(W1C)、醇类和醛酮类化合物(W2S)、烷烃类化合物(W1S)和氮化合物(W5S), 成分 2 更能代表短链烷烃芳香成分(W5C)和长链烷烃芳香成分

(W3S),说明芳香成分和苯类、醇类和醛酮类化合物、烷烃类化合物是橄榄油10种风味物质中的主要特征化合物。醛酮类化合物一般被认为是不饱和脂肪酸的氧化降解产物,新鲜植物油中含量较高,故对植物油整体气味的贡献相对较大,能赋予植物油产品一定的果香气味^[18]。

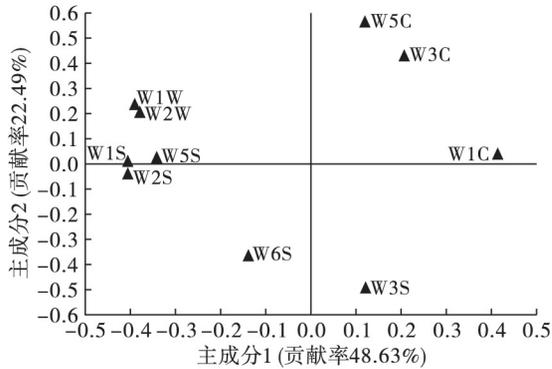


图3 橄榄油风味物质载荷图

通过 Winmuster 软件对电子鼻的10个传感器获取橄榄油挥发性风味物质的数据进行主成分分析,结果如图4所示。

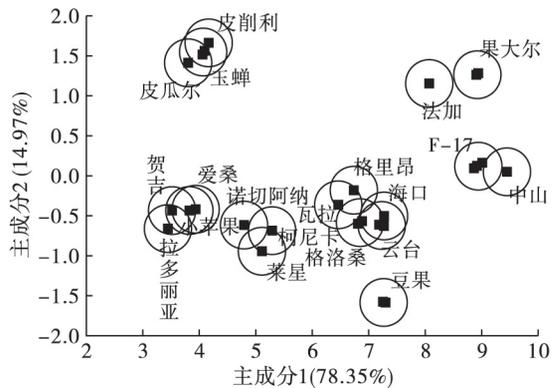


图4 橄榄油风味物质 PCA 图

由图4可知2个主成分的贡献率为93.32%,说明提取2个主成分能够反映原始数据大部分信息。20个品种的风味特征数据点大致可划分为7组,第1组为‘豆果’,第2组为‘中山’和‘F-17’,第3组为‘果大尔’和‘法加’,第4组为‘皮瓜尔’‘皮削利’和‘玉蝉’,第5组为‘贺吉’‘拉多丽亚’‘小苹果’和‘爱桑’,第6组为‘诺切阿纳’‘柯尼卡’和‘莱星’,第7组为‘瓦拉’‘海口’‘云台’‘格里昂’和‘格洛桑’。前4组之间能够明显区分,后3组之间数据点分布较近,但均能较好地地区分,并且与前4组数据点分布较远,彼此区分明显,说明后3组中品种的风味更为接近。通过电子鼻分析可知,不同品种的橄榄油有不同的风味特征。这与钟诚等^[19]在研究油橄榄品种、成熟度以及堆放时间对初榨橄榄油风味的影响得到的结果类似。

3 结论

对20个油橄榄品种的鲜果出油率、脂肪酸含量与风味物质组成的研究表明,20个品种的油橄榄鲜果出油率受品种影响较大,平均出油率为11.91%,并且根据出油率的高低可分为果用品种和油用品种。橄榄油中含量较高的脂肪酸为油酸、棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、亚麻酸和棕榈烯酸,在少数品种中还检测出微量的十七碳酸、十七碳烯酸、花生烯酸和山萘酸。根据主成分综合得分,20个品种中‘皮削利’品质最好,‘法加’最差,并且不同品种 $C_{18:1}/C_{18:2}$ 不同。根据聚类分析可知,20个品种可以分为5个类群,同一类群之间在脂肪酸组成方面类似,不同类群之间存在差异。不同品种的橄榄油有不同的风味特征。根据橄榄油风味物质组成PCA,20个品种可分为7组,前4组之间能够明显区分,后3组之间数据点分布较近,说明后3组中品种的风味更为接近。通过鲜果出油率、脂肪酸含量和风味物质组成,对不同品种的橄榄油进行品质分析,可为引种栽培和新品种选育提供理论依据。

参考文献:

- [1] 李聚桢. 中国引种发展油橄榄回顾及展望[M]. 北京: 中国林业出版社, 2010.
- [2] 季元祖. 甘肃陇南市油橄榄产业发展思路研究[J]. 中国园艺文摘, 2012, 28(8): 51-52, 72.
- [3] 中国经济信息社. 陇南油橄榄产业发展报告[R]. 北京: 中国经济信息社, 2017.
- [4] LAZZEZ A, PERRI E, CARAVITA M A, et al. Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the Chemlali variety [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(3): 982-988.
- [5] BORRAS E, FERRÉ J, BOQUÉ R, et al. Olive oil sensory defects classification with data fusion of instrumental techniques and multivariate analysis (PLS-DA) [J]. Food Chem, 2016, 203: 314-322.
- [6] PÉREZ 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.
- [7] SALVADOR M D, ARANDA F, GÓMEZ-ALONSO S, et al. Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons [J]. Food Chem, 2003, 80(3): 359-366.
- [8] 龙伟, 王裕斌, 姚小华, 等. 四川青川县初榨橄榄油营养成分及油脂特性分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(8): 77-83.

(下转第58页)

3 结 论

利用农业副产物稻壳为原料,经过高温炭化、焙烧、超声、搅拌、3次洗涤过滤、烘干过程制备了稻壳灰二氧化硅(RHAS)。同时采用EDX、FTIR、XRD、SEM、N₂吸附-脱附对RHAS进行了表征与分析,并以RHAS为脱胶剂,优化了其应用于菜籽油的脱胶工艺条件。结果表明:RHAS颗粒大小均匀、结构疏松,BET比表面积达149 cm²/g;利用正交实验进行优化得到的最优吸附脱胶条件为脱胶温度50℃、脱胶剂用量4.5%、脱胶时间40 min,在此条件下脱胶率可达57.8%;RHAS经再生循环6次脱胶,脱胶率仍达35%左右。

参考文献:

- [1] 马齐兵,包李林,熊巍林,等. 精炼对菜籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(6): 16-18, 35.
- [2] 周润松,鞠兴荣,王博,等. 碱炼脱胶条件对菜籽油综合品质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 9-14.
- [3] 倪培德. 油脂加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] SABAH E, MAJDAN M. Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite[J]. J Food Eng, 2009, 91(3): 423-427.
- [5] 王未君,杨博,刘昌盛,等. 蔗糖脂肪酸三酯在菜籽油脱磷工艺中的应用及蔗糖酯磷脂复合物的制备[J]. 中国油料作物学报, 2018, 40(6): 889-894.
- [6] WITTON T, CHAREONPANICH M, LIMTRAKUL J. Syn-

thesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template[J]. Mater Lett, 2008, 62(10): 1476-1479.

- [7] 李大伟,陈登宇,朱锡锋. 稻壳炭基高比表面多孔氧化硅的表征及Cu(II)吸附特性[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3434-3439.
- [8] 张蔚萍,张怡人,胡庆华. 氨基改性稻壳基介孔SiO₂的制备及其吸附铅离子的研究[J]. 九江学院学报(自然科学版), 2017(2): 8-10.
- [9] 苏学军,宗春燕,韩蔚蓝,等. 稻壳基二氧化硅的制备及应用研究进展[J]. 化学工程师, 2016, 30(7): 57-60.
- [10] 陈刚,梁冠桥,张龙. 高品质稻壳基二氧化硅的制备新工艺[J]. 技术与教育, 2018, 32(1): 9-13, 39.
- [11] 郑婧,林吟沁. 化学沉淀法合成超细二氧化硅[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2941-2945.
- [12] 郭树军,周新木,刘厚凡,等. 稻壳制备高纯白炭黑的工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(5): 13-16.
- [13] 卜龙利,王晓昌,王妙刚,等. 微波法制备活性炭负载金属催化剂的表征分析[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2008, 40(4): 532-537.
- [14] 李慧,孙青,吴翠平等. 用硼泥制备多孔二氧化硅及其性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 2124-2127.
- [15] 汪增乾,包李林,熊巍林,等. 四级浓香菜籽油酶法脱胶工艺条件优化[J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 28-31.
- [16] 雷时成,胡冰,孙怡,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯磷脂复合物的制备及其理化性质[J]. 食品科学, 2013, 34(13): 91-94.

(上接第49页)

- [9] DIEGO L G G, RAMÓN A. 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.
- [10] 陈海云,耿树香,宁德鲁,等. 不同品种及成熟度油橄榄中脂肪酸的检测分析[J]. 广东农业科学, 2012, 39(24): 111-113, 117.
- [11] 韩深,卢晓宇,邵瑞婷,等. GC-FID甲酯化法测定橄榄油中六种脂肪酸[J]. 分析实验室, 2007, 26(s1): 136-139.
- [12] 赵梦炯,姜成英,陈炜青,等. 油橄榄不同品种果实性状及品质研究[J]. 甘肃林业科技, 2011, 36(2): 34-36.
- [13] 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.

- [14] NELSON T L, HOKANSON J E, HICKEY M S. Omega-3 fatty acids and lipoprotein associated phospholipase A₂ in healthy older adult males and females[J]. Eur J Nutr, 2011, 50(3): 185-193.
- [15] VELASCO J, DOBARGANS C. Oxidative stability of virgin olive oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2002, 104(9): 661-676.
- [16] 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.
- [17] 陈振超,倪张林,莫润宏,等. 7种木本油料油脂品质综合评价[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 87-92.
- [18] 龙奇志,黄永辉,钟海雁,等. 茶油挥发性成分的固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 中国食品学报, 2009, 9(3): 187-194.
- [19] 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.