

# 巧点橄榄油香味‘谱’：食用油品质鉴别

Abigail Koss, Luigi Ciotti  
TOFWERK, USA & Switzerland

橄榄油的气味和香味来自于其复杂的挥发性有机物（VOCs），包含脂肪烃、羰类、醇类、单萜类和杂化元素等。典型个例如，丙酸乙酯和乙酸己酯会带来甜的水果味，而因氧化形成的酸败味一般会跟庚酸、2-甲基丁醇或者不饱和醛类有关联。

单个 VOC 或者多个 VOCs 所组成的香味‘谱’，类似于橄榄油的化学指纹，可以用来回溯橄榄油地理产地；识别橄榄种类和成熟度；同时获取橄榄油在生产、包装、输和存储过程的一些相关信息。从另一角度来说，一份稳定的香味‘谱’也意味着同一批次或者更多批次的产品生产和质控的高度可靠性。该应用当然也可延展应用于仿冒、掺杂等劣质产品的有效识别。

本案例中我们用 Vocus 2R PTR-TOF 对 15 种来自于不同厂商的橄榄油进行了检测分析。我们希望通过这些样品的顶空气体的香味‘谱’对他们的原

产地和质量等级进行鉴别，并与厂标数据进行相互比较。

九份橄榄油样品是享有认证过的意大利原产地的特级初榨橄榄油（extra virgin oil），另有一份是已知意大利原产地（但未经认证）的特级初榨橄榄油。此外，还有一份是混合多个意大利产地的特级初榨橄榄油，两份混合了来自于欧洲其他国家的初榨橄榄样品。最后，我们检测了两份‘掺杂’油品，一份是初榨橄榄油和提橄榄果渣油的混合，第二份是精炼和初榨橄榄油的混合物。

取各橄榄油样品约 500 微升于顶空气体采样瓶中，并控制温度在 32 摄氏度。采用自动进样器进行采集分析，每份样品重复测量三次。空白瓶的谱图信号被用来作为‘系统背景’在后续数据分析予以扣除。此次测量中，高达 290 种 VOCs 物种被鉴定并定量（图 1）。

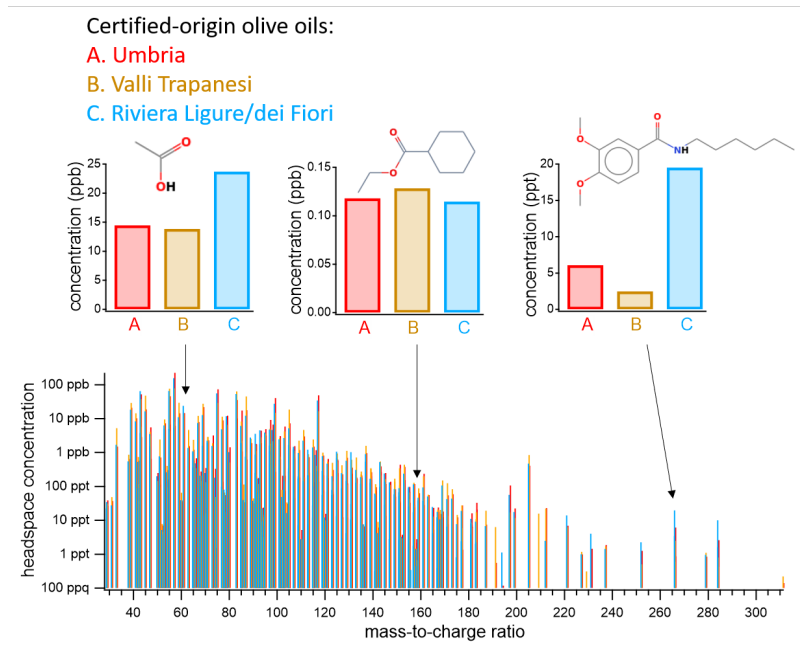


图1. 上图：分别来自于意大利 Umbria、Valli Trapanesi 和 Riviera Ligure/dei Fiori 地区的三份橄榄油样品顶空气中三种 VOCs 物质的浓度对照图。每种 VOCs 都给出了对应的分子式。下图：三份油品的顶空气体全谱图，浓度区间从 100 ppq 到几百个 ppb。

在鉴别出的 290 种物质中，具有代表性的香味物质罗列如下：癸二烯醛、癸醛、壬醛（脂肪味或油炸味）、环己烷甲酸乙酯（水果味）、2-癸烯醛（鱼腥味）、己烯醛（青草味）、乙酸叶醇酯（水果味）、辛二烯（类似天竺葵）和 C2-C8 有机酸（食物酸败味）。

主成分分析（Principal component analysis, PCA）通常用来对复杂数据进行降维简化，突出样品数据的聚类 and 分离效果。我们也遵循这个思路，利用 PCA 对橄榄油的谱图做了进一步的统计分析。图 2 展示了利用主成分 PC1 和 PC2 的二维投影。

PC1 和 PC2 轴分别对应橄榄油样品中有共同变化特征的 VOCs 组别，相对数值也意味着对样品之间差异性的贡献大小。

Oil 原产于意大利和其他国家的橄榄油在二维的 PCA 图中得到了很好的区分。Vocus PTR 可以做到的还不仅仅在于‘拎’出那些假冒意大利产地的样品，还能鉴别出那些更加‘高明’的造假手段，比如在特级初榨橄榄油中掺入低价劣质油品。同时作为食品感官检验的补充，可作为特级和低级初榨橄榄油的一个鉴别手段。标志为‘test mixture 混合实验品’的样品为意大

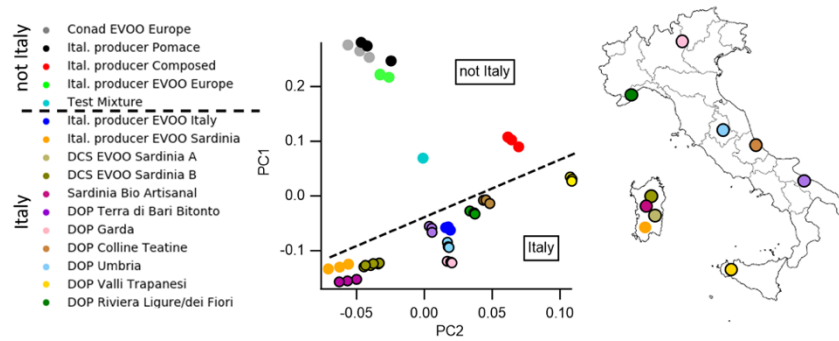


图2. 二维的PCA分析图中,原产意大利和非意大利的产品有很好的鉴别效果。图中的黑线左右两端分别对应意大利和非意大利产地的样品。

利产地的特级初榨橄榄油和非意大利产地的特级初榨橄榄油的50:50%混合物。这个样品也恰好位于这两份样品的中间位置(图2)。

添加主成分PC3之后,可以看到样品的地理产地信息有了更精确的区分和展示:产自于意大利同一个地区的橄榄油都在一个区域内聚集。这也意味

着, Vocus PTR 提供的高重复性和富含的化学信息,可以对某个特定厂商或特定生产区域的橄榄油的香味风味的一致性提供一套重要参考标准。

## Contact

ptr@tofwerk.com  
©2020 TOFWERK

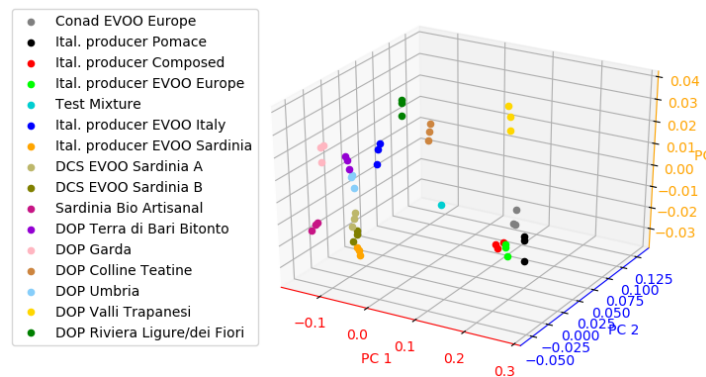


图3. 三维PCA分析图,对原产于意大利不同地区的油品都有清晰的区分。在网页上点击图片可以进行旋转和放大操作。鼠标移到数据点上会自动显示样品名称。

## References

- [1] Kalua, C. M., Allen., M.S., Bedgood, D.R. Jr., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K.: Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review, Food Chemistry 100, 273-286, 2007.
- [2] Cecchi, L., Migliorini, M., Giambanelli, E., Rosetti, A., Cane, A., Mulinacci, N.: New volatile molecular markers of rancidity in virgin olive oils under nonaccelerated oxidative storage conditions, Agricultural and Food Chemistry 67, 13150-13163, 2019.