

## 油脂化学

## 油菜籽微波过程对油中焙烤风味形成的影响

周琦<sup>1,2</sup>, 张敏<sup>2</sup>, 贾潇<sup>1</sup>, 黄凤洪<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室, 农业部油料加工重点实验室, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 武汉 430062; 2. 北京工商大学北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京 100048)

**摘要:**微波预处理油菜籽能使菜籽油形成浓郁的焙烤风味。利用顶空固相微萃取-气质联用技术结合香气稀释因子分析对微波压榨菜籽油中具有焙烤风味的关键成分进行鉴定, 同时考察油菜籽微波过程中游离糖、游离氨基酸、体系温度和油菜籽水分的变化。结果表明:微波压榨菜籽油中共鉴定出13种具有焙烤风味的挥发性成分, 包括9种吡嗪类物质, 以及醇类、醛类、呋喃和噻唑类物质各1种, 其中FD因子大于等于32的包括2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、5-甲基呋喃醛、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪, 这6种物质对菜籽油中焙烤风味的贡献最大;油菜籽微波0~8 min过程中, 除蔗糖外, 其他游离糖(果糖、葡萄糖)和游离氨基酸呈现逐渐降低的趋势, 根据含量变化及相关性分析, 初步推测参与菜籽油焙烤风味形成的可能前体物质是葡萄糖、果糖、天门冬氨酸、亮氨酸和赖氨酸。

**关键词:**微波; 油菜籽; 焙烤风味; 游离糖; 游离氨基酸

中图分类号: TS225; TS227

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)12-0035-06

## Influence of rapeseed microwave process on roasting flavor forming of oils

ZHOU Qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Min<sup>2</sup>, JIA Xiao<sup>1</sup>, HUANG Fenghong<sup>1</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseed Processing of Ministry of Agriculture, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China; 2. Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Rapeseed oil could form heavy roasting flavor during microwave pretreatment. The key components of roasting flavor of rapeseed oil were identified by the combination of headspace solid phase micro-extraction-GC-MS and aroma factor dilution analysis. The changes of free sugars, free amino acids, temperature and rapeseed water content were investigated in the microwave process of rapeseed. The results showed that a total of 13 volatile components of the roasting flavor were identified in microwave pressed rapeseed oil, including nine kinds of pyrazines, one alcohol, one aldehydes, one furan, and one thiazole. Six substances had the greatest contribution to the roasting flavor of rapeseed oil, including 2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine, 5-methyl furfural, 2-ethyl-6-methylpyrazine, 2-ethyl-

5-methylpyrazine and 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, because their factor dilutions were greater than 32. During the process of microwave 0-8 min, free sugars (fructose, glucose) and free amino acids showed a decreasing trend except saccharose. According to the content variation and correlation analysis, the precursor substances involved in the Maillard reaction might be glucose, fructose, aspartic acid, leucine and lysine.

收稿日期: 2018-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(31501528); 国家重点研发计划项目(2016YFD0401401); 中国农业科学院科技创新工程(CAAS-ASTIP-2013-OCRI); 现代农业产业技术体系(CARS-13)

作者简介: 周琦(1985), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为油脂风味化学(E-mail) zhouqi01@caas.cn。

通信作者: 黄凤洪, 研究员, 博士生导师(E-mail) huangfh@oilcrops.cn。

**Key words:** microwave; rapeseed; roasting flavor; free sugar; free amino acid

根据我国居民的饮食消费习惯和特性,浓香菜籽油受到消费者青睐。传统的浓香菜籽油是经过高温蒸炒、高温压榨而成的。压榨前对原料进行适当预处理是提高压榨出油率和改善油脂氧化稳定性的有效途径<sup>[1]</sup>。除传统的干热和湿热预处理方式,微波预处理技术用于提高压榨油品品质已成为国内外研究的重点和热点。微波能显著提高油脂中多种微量营养成分(植物甾醇、维生素 E、多酚等)的含量以及油脂氧化稳定性<sup>[1]</sup>。并且相对于传统的炒制烘烤加热方式而言,微波技术可实现连续化、标准化的高效节能工业生产。

油菜籽经微波加热后会发生美拉德反应、脂质氧化降解、氨基酸降解等一系列复杂反应,压榨后浓郁的焙烤风味保留在油中。杂环类化合物主要包括吡嗪、呋喃和吡喃、吡咯和吡唑、吡啶和嘧啶、噻唑和噻吩这 5 大类化合物,其中前两类物质主要来源于美拉德反应,后 3 类物质来源于美拉德反应和氨基酸的热降解,这些物质都对焙烤风味起重要贡献<sup>[2]</sup>。目前对于花生、芝麻、胡麻、南瓜籽、杏仁等油料烘烤过程对油脂焙烤风味的影响已有相关报道<sup>[3-7]</sup>,但是对油菜籽微波压榨中关键的焙烤风味物质以及参与风味形成的前体物质研究较少。

另外,以前对油菜籽焙烤风味的解析往往只通过质谱数据比对,而缺乏对香气稀释因子的计算,从而确定其中的关键致香成分。通过改变气相色谱的分流比使嗅闻口出来的风味物质按比例减少,从而达到稀释的目的。与采用溶剂进行稀释的方法相比,这种方法的前处理较简单。因此,本文利用顶空固相微萃取-气质联用技术结合嗅觉检测器鉴别单个挥发性物质的气味特征,同时监控油菜籽微波过程游离糖、游离氨基酸以及焙烤风味的变化规律,以期对油菜籽风味富集和制备的产业化提供基础研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

400 g 油菜籽(初始水分为 7%)经清理、除杂后在 800 W 功率下分别微波 0、1、2、3、4、5、6、7 min 和 8 min,采用冷榨机压榨,高速离心除杂后,将制取的油脂于 4℃ 下密封保存待测。乙腈为色谱级,德国默克公司;磷酸二氢钾、氯化亚锡、茚三酮、正己烷、甲醇为试剂级。

7890A/5975C 气质联用仪,美国 Agilent 公司;ODP2 嗅觉检测器,德国 Gesterl 公司;50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 型萃取头以及萃取手柄,美国

Supelco 公司;CA59G 型单螺杆压榨机,德国 Komet 公司;1100 型高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;L-8900 型氨基酸分析仪,日本日立仪器公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 油菜籽水分的测定

采用烘箱法测定微波过程 0~8 min 后油菜籽水分含量,结果取 3 次平均值。

#### 1.2.2 微波过程中体系温度的测定

采用红外测温器测定微波过程中的体系温度,结果取 3 次平均值。

#### 1.2.3 菜籽油中焙烤风味的鉴定

菜籽油挥发性成分的提取与分离:准确称取 2 g 菜籽油置于 20 mL 顶空瓶中,采用手动固相微萃取技术吸附菜籽油中挥发性风味物质,萃取温度 40℃,平衡时间 20 min,萃取时间 30 min。采用气质联用仪对萃取物进行分离鉴定:进样口温度 250℃,解吸 5 min;色谱柱为 DB-5MS 柱(60 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ),采用不分流方式进样,进样口温度 250℃;程序升温条件为起始温度 40℃,保持 2 min,以 5℃/min 的速率升温至 220℃,保持 2 min;载气为氦气,流速 1.0 mL/min。每个样品做 3 次平行取平均值,结果以相对峰面积比表示。

菜籽油中焙烤风味的气味鉴定:采用气质联用仪联用嗅觉检测器对单个峰进行气味嗅闻。挥发性成分在色谱柱与嗅觉检测器的分配比为 1:1。每种物质由 3 名有经验的风味评价人员进行嗅闻后记录气味特征。

#### 1.2.4 香气稀释因子的测定

萃取后的挥发性成分进样时通过调整气相色谱进样口的分流比 2<sup>n</sup>(如 1:2,1:4,1:8 等)逐步稀释样品,并通过 GC-O 检测,对每个物质进行记录,在嗅闻口闻不到气味为止,结果采用香气稀释因子 *FD* 表示,即每个香气成分的稀释倍数 *n*。

#### 1.2.5 游离糖的测定

称取不同微波时间的油菜籽 0.02~0.03 g,加 0.5 mL 水,置于 -20℃ 冰箱过夜提取游离糖,然后煮沸 10 min,用滤头过滤后置于样品瓶中待测。采用高效液相色谱进行分离,检测器为蒸发光检测器;柱温 40℃,流速 1 mL/min,色谱柱为 NH<sub>2</sub> 柱,流动相 A 为水,B 为乙腈;梯度洗脱程序为:0~20 min,A 与 B 体积比为 2:8;20~25 min,A 与 B 体积比为 8:2;25~32 min,A 与 B 体积比为 2:8。鼠李糖、果糖、葡萄糖、蔗糖、海藻糖、阿拉伯糖 6 种标准品配制

成混合标准品,配制质量浓度为 $0.25 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ ,按进样量2、5、8、12、14、20、22  $\mu\text{L}$ 制作标准曲线。

### 1.2.6 游离氨基酸的测定

游离氨基酸检测方法:GB/T 5009.124—2003《食品中氨基酸的测定》。

### 1.2.7 相关性分析

采用SPSS 18.0软件对微波过程中焙烤风味物质的总量与游离氨基酸和游离糖分别进行相关性分析, $p < 0.05$ 表示显著相关。

## 2 结果与分析

### 2.1 油菜籽微波过程中油中焙烤风味的变化规律

图1和图2分别为油菜籽微波过程中体系温度和水分变化情况。

由图1、图2可知,随着微波时间的延长,体系温度逐渐上升,7 min时达到 $130^\circ\text{C}$ ,8 min时达到 $146^\circ\text{C}$ ,同时由于热作用油菜籽水分逐渐降低,6 min后水分下降到3%以下。

表1显示了油菜籽微波过程中油中主要焙烤风

味的变化规律。

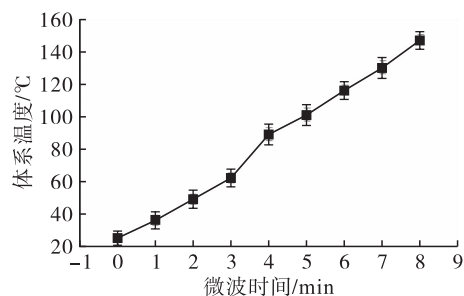


图1 油菜籽微波过程中体系温度变化

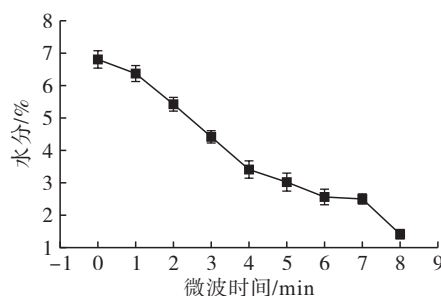


图2 油菜籽微波过程中水分变化

表1 油菜籽微波过程中油中主要焙烤风味的变化规律

| 风味物质           | GC-O 气味描述     | FD 因子 (7 min) | 不同微波时间油中主要风味物质含量/% |                 |                 |                  |                  |                  |
|----------------|---------------|---------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|                |               |               | 3 min              | 4 min           | 5 min           | 6 min            | 7 min            | 8 min            |
| 4-甲基噻唑         | 烤肉味           | 8             | n. d.              | n. d.           | $0.06 \pm 0.01$ | $0.14 \pm 0.01$  | $0.12 \pm 0.01$  | $0.21 \pm 0.01$  |
| 甲基吡嗪           | 爆米花味          | 8             | n. d.              | $0.34 \pm 0.01$ | $2.26 \pm 0.23$ | $3.54 \pm 0.05$  | $4.66 \pm 0.03$  | $5.54 \pm 0.04$  |
| 呋喃             | 烤面包味,杏仁味      | 4             | n. d.              | n. d.           | $0.67 \pm 0.02$ | $4.42 \pm 0.12$  | $4.21 \pm 0.05$  | $7.92 \pm 0.03$  |
| 糠醇             | 烧烤味           | 16            | n. d.              | $0.08 \pm 0.01$ | $0.35 \pm 0.01$ | $1.42 \pm 0.08$  | $1.47 \pm 0.04$  | $2.32 \pm 0.05$  |
| 2,5-二甲基吡嗪      | 可可,烤坚果,烤牛肉    | 64            | $0.68 \pm 0.02$    | $1.98 \pm 0.24$ | $3.90 \pm 0.24$ | $5.39 \pm 0.20$  | $7.06 \pm 0.04$  | $8.13 \pm 0.06$  |
| 2,6-二甲基吡嗪      | 坚果,花生酱,可可,烤肉味 | 32            | n. d.              | n. d.           | $0.30 \pm 0.01$ | $0.84 \pm 0.04$  | $1.07 \pm 0.03$  | $1.18 \pm 0.03$  |
| 5-甲基呋喃醛        | 杏仁味,焦糖味       | 32            | n. d.              | n. d.           | $0.05 \pm 0.01$ | $0.96 \pm 0.03$  | $1.78 \pm 0.03$  | $4.01 \pm 0.04$  |
| 2-乙基-6-甲基吡嗪    | 花生酱,木头        | 64            | n. d.              | n. d.           | $0.10 \pm 0.01$ | $0.60 \pm 0.01$  | $0.67 \pm 0.01$  | $1.14 \pm 0.05$  |
| 三甲基吡嗪          | 烧烤味、土豆味       | 16            | n. d.              | $0.24 \pm 0.02$ | $0.56 \pm 0.03$ | $1.20 \pm 0.09$  | $0.98 \pm 0.05$  | $1.05 \pm 0.05$  |
| 2-乙基-5-甲基吡嗪    | 水果甜味          | 64            | n. d.              | $0.22 \pm 0.01$ | $0.40 \pm 0.01$ | $0.65 \pm 0.01$  | $0.89 \pm 0.05$  | $1.01 \pm 0.02$  |
| 乙酰基吡嗪          | 爆米花味          | 16            | n. d.              | n. d.           | $0.11 \pm 0.01$ | $0.14 \pm 0.01$  | $0.13 \pm 0.00$  | $0.25 \pm 0.02$  |
| 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪 | 土豆,烧烤味        | 32            | n. d.              | $0.30 \pm 0.02$ | $0.61 \pm 0.00$ | $1.01 \pm 0.03$  | $1.30 \pm 0.04$  | $2.30 \pm 0.06$  |
| 2-甲基-3,5-二甲基吡嗪 | 烘焙味           | 8             | n. d.              | n. d.           | n. d.           | $0.04 \pm 0.01$  | $0.05 \pm 0.01$  | $0.05 \pm 0.01$  |
| 合计             |               |               | $0.68 \pm 0.02$    | $3.16 \pm 0.05$ | $9.37 \pm 0.77$ | $20.35 \pm 0.59$ | $24.39 \pm 0.54$ | $35.11 \pm 0.42$ |

注:n. d.表示未检出或低于检出限。

由表 1 可知,在油菜籽微波 0~2 min 时压榨所得菜籽油中未检出焙烤风味或未达到最低检出限。利用顶空固相微萃取-气质联用技术在微波压榨菜籽油中共鉴定出 13 种香气成分。*FD* 因子为微波 7 min 时的压榨菜籽油中 13 种杂环类化合物的稀释因子,*FD* 因子越高说明其萃取物中浓度较大或是香气强度较强,属于关键的香味化合物,而相对较低的 *FD* 因子,说明其可能对整体香气贡献小或无贡献。其中 *FD* 因子大于等于 32 的包括 2,5-二甲基吡嗪,2,6-二甲基吡嗪,5-甲基呋喃醛,2-乙基-6-甲基吡嗪,2-乙基-5-甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪,这 6 种物质对菜籽油中焙烤风味的贡献最大。

微波 0~2 min 期间,杂环类化合物中仅检测到 2,5-二甲基吡嗪,且含量极低,因此表 1 中未列出。微波 3 min 时 2,5-二甲基吡嗪的含量仅为 0.68%,通过气味嗅闻能感到较强的可可、烤坚果和烤牛肉的香气。微波 4 min 时能检测到 6 种物质,包括甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、糠醇、2-乙基-5-甲基吡嗪、三甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪。微波 5 min 时杂环类挥发性物质的种类及含量显著上升,但未鉴定出吡咯和吡啶类物质。13 种杂环类化合物的总量由 3 min 时 0.68% 增加至 8 min 时的 35.11%。

吡嗪类物质是焙烤食品最重要的风味物质之一,主要呈现烤香味、烤坚果味、爆米花味等。吡嗪类物质被认为是以游离糖和氨基酸为风味前体物质经过美拉德反应产生的,其中烷基吡嗪最可能的形成途径是 Strecker 降解反应。甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪等气味阈值比较高,当油脂中浓度较高时焙烤风味才能被嗅闻到,7 min 时 2,5-二甲基吡嗪的含量达到 7.06%,且稀释因子达到 64,具有强烈的焙烤风味,甲基吡嗪具有爆米花味,微波 4 min 时出现,5 min 开始含量显著上升,到微波 8 min 时达到 5.54%。三甲基吡嗪含量最高为 1.20%,微波 7 min 时的压榨菜籽油中甲基吡嗪和三甲基吡嗪的稀释因子分别为 8 和 16,说明对焙烤风味的贡献并不大。通过调整分流比计算香气稀释因子分析能明确食品中的主要贡献成分。Kim<sup>[8]</sup> 在利用 HS-SPME-GC-O 技术分析柚子茶的风味时,采用改变分流比来稀释,结果发现沉香萜醇和癸醛是重要的风味活性物质,结果也证明分流比是连续稀释分析中一个比较适合并且可靠的工具。

被乙基取代的吡嗪类气味阈值则较低,低浓度

下也极易被嗅闻到<sup>[9]</sup>。在微波 7 min 时,2-乙基-6-甲基吡嗪和 2-乙基-5-甲基吡嗪含量分别为 0.67% 和 0.89%,但由于阈值低气味强度大,稀释 64 倍仍能检测到,对菜籽油中的焙烤风味具有重要贡献。乙酰基吡嗪具有爆米花风味,并且气味阈值很低,微波初期未检测到,微波 5~7 min 无显著差异,微波 8 min 时含量仅为 0.25%,但与乙基取代的吡嗪类一样,对菜籽油焙烤风味贡献大。

诸多研究表明,吡嗪类化合物其风味透散性好、阈值较低,呈现强烈的烘烤风味和坚果风味,也是高温压榨花生油中坚果风味和烘焙风味的主要呈香物质<sup>[10]</sup>。章绍兵等<sup>[11]</sup>的研究表明随着花生烘烤温度的升高,花生和花生油中吡嗪类化合物的种类和含量都逐步增加,这表明花生烘烤产生的吡嗪类化合物会在制油过程中进入油中,赋予花生油浓郁的风味。焙烤芝麻中的挥发性物质包括 2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-乙基吡嗪、2-乙酰基吡嗪、6-甲基-2-乙基吡嗪和 1-(6-甲基-2-吡嗪基)-1-乙酮,这些物质均在芝麻焙烤后期开始检测出<sup>[12]</sup>。其中,2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-乙基吡嗪和 3,5-二乙基-2-甲基吡嗪随着焙烤时间的延长呈上升趋势,与本文研究结论一致。

醛类、呋喃类等物质能赋予焙烤食品令人愉悦的香甜味、焦糖味和焙烤风味,是美拉德反应最常见的产物之一。微波菜籽油中检测到呋喃、糠醇和 5-甲基呋喃醛,且均在微波 6 min 时含量出现拐点而大幅上升,微波 6 min 时体系温度达到 116℃(见图 1),呋喃呈现烤面包味、杏仁味,糠醇呈现烧烤味,而 5-甲基呋喃醛呈现杏仁味和焦糖味,微波 8 min 时感觉到明显的焦糊味可能源于 5-甲基呋喃醛含量的增加。呋喃的香气稀释因子仅为 4,在菜籽油焙烤风味中贡献并不大。

噻唑来源于美拉德反应和氨基酸的热降解,噻唑类物质是芝麻油香气中的关键风味组分,在微波菜籽油中仅发现了一种 4-甲基噻唑具有明显的烤肉味,微波 5~8 min 期间,其含量缓慢上升。吡咯类、吡啶类都具有烘炒味和烟熏味,也是美拉德反应的产物<sup>[13]</sup>。在 240℃ 经过 20 min 以上时间的焙炒,吡咯和吡啶类物质的含量占总挥发性成分的含量分别为 10% 和 4% 左右<sup>[14]</sup>。微波焙烤油菜籽时,微波 8 min 时油菜籽水分下降到 2% 以下(见图 2),由于体系温度未达 200℃(见图 1),吡咯类、吡啶类物质很难在短时间内形成,因此微波压榨菜籽油中未检测到这两种物质。

## 2.2 油菜籽微波过程中游离糖的变化

通过高效液相色谱建立了油菜籽中6种游离糖的测定方法,包括果糖、葡萄糖、蔗糖、鼠李糖、海藻

糖和阿拉伯糖,油菜籽微波过程中游离糖的变化规律见表2。

表2 油菜籽微波过程中游离糖的变化规律

| 游离糖  | 油菜籽微波不同时间下游离糖含量/(mg/g) |            |            |             |             |              |             |             |             |
|------|------------------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|      | 0 min                  | 1 min      | 2 min      | 3 min       | 4 min       | 5 min        | 6 min       | 7 min       | 8 min       |
| 果糖   | 5.70±0.34              | 4.80±0.22  | 4.40±0.65  | 2.75±0.13   | 1.57±0.34   | 2.12±0.12    | 1.71±0.04   | 1.51±0.06   | 1.23±0.01   |
| 葡萄糖  | 16.23±0.87             | 15.94±0.01 | 12.92±0.33 | 10.79±0.76  | 8.19±0.46   | 8.07±0.34    | 6.18±0.56   | 2.71±0.14   | 1.82±0.01   |
| 蔗糖   | 47.17±3.21             | 45.56±3.22 | 63.37±1.34 | 105.66±7.55 | 113.23±8.87 | 132.15±9.87  | 126.10±6.70 | 111.29±0.59 | 109.84±6.20 |
| 海藻糖  | 0.06±0.00              | 0.08±0.01  | 0.06±0.01  | 0.07±0.01   | 0.05±0.01   | 0.06±0.01    | 0.05±0.00   | 0.04±0.01   | 0.02±0.00   |
| 鼠李糖  | 0.01±0.00              | 0.01±0.00  | 0.02±0.00  | 0.01±0.00   | 0.01±0.00   | 0.01±0.00    | 0.01±0.00   | 0.01±0.01   | 0.02±0.00   |
| 阿拉伯糖 | 0.87±0.11              | 0.89±0.02  | 0.97±0.05  | 0.79±0.07   | 0.56±0.02   | 0.23±0.01    | 0.10±0.01   | 0.18±0.01   | 0.12±0.01   |
| 总和   | 70.04±4.53             | 67.28±5.68 | 81.74±2.38 | 120.07±8.61 | 123.61±9.8  | 142.64±10.35 | 134.15±7.67 | 115.74±6.12 | 113.05±6.23 |

由表2可知,鼠李糖、海藻糖和阿拉伯糖3种糖初始含量低,且微波过程中变化不明显,可能不是参与菜籽油的特征香气形成的主要物质。果糖、葡萄糖和蔗糖的初始含量分别为5.70、16.23 mg/g和47.17 mg/g,随着微波时间的延长,葡萄糖和果糖含量呈现逐渐降低的趋势,果糖含量由初始的5.70 mg/g降到1.23 mg/g(微波8 min)。经与菜籽油中焙烤风味物质的相关性分析,微波过程中葡萄糖和

果糖的含量变化与挥发性杂环类化合物的总量呈负相关( $p < 0.05$ ),初步推断葡萄糖和果糖可能是微波菜籽油特征香气形成的重要前体物质,可为菜籽油挥发性香气物质的形成提供碳源。而蔗糖呈现先降低后增加的趋势,其变化原因尚不清楚。

## 2.3 油菜籽微波过程中游离氨基酸的变化

油菜籽微波过程中游离氨基酸的变化规律见表3。

表3 油菜籽微波过程中游离氨基酸的变化规律

| 氨基酸   | 油菜籽微波不同时间下游离氨基酸含量/(mg/100 g) |            |            |            |            |            |            |            |            |
|-------|------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|       | 0 min                        | 1 min      | 2 min      | 3 min      | 4 min      | 5 min      | 6 min      | 7 min      | 8 min      |
| 天门冬氨酸 | 3.44±0.02                    | 2.91±0.03  | 2.97±0.01  | 2.42±0.02  | 2.45±0.03  | 2.05±0.03  | 1.72±0.02  | 1.75±0.02  | 1.63±0.02  |
| 苏氨酸   | 2.24±0.04                    | 2.00±0.02  | 2.13±0.02  | 2.23±0.04  | 1.68±0.03  | 1.33±0.03  | 1.52±0.02  | 1.24±0.03  | 1.07±0.02  |
| 丝氨酸   | 2.29±0.03                    | 2.24±0.05  | 2.18±0.03  | 2.35±0.04  | 1.67±0.02  | 1.34±0.02  | 1.53±0.03  | 1.25±0.02  | 1.08±0.01  |
| 谷氨酸   | 9.24±0.31                    | 9.16±0.25  | 8.38±0.01  | 8.20±0.02  | 7.07±0.20  | 5.91±0.23  | 6.50±0.17  | 5.24±0.13  | 4.69±0.03  |
| 甘氨酸   | 2.23±0.05                    | 2.03±0.06  | 2.05±0.03  | 1.92±0.04  | 1.90±0.04  | 1.58±0.03  | 1.75±0.02  | 1.42±0.05  | 1.27±0.03  |
| 丙氨酸   | 2.53±0.02                    | 2.28±0.05  | 2.32±0.08  | 2.22±0.07  | 1.23±0.03  | 1.03±0.03  | 1.14±0.04  | 0.93±0.01  | 0.83±0.02  |
| 缬氨酸   | 2.16±0.04                    | 2.03±0.05  | 1.99±0.00  | 1.87±0.03  | 1.70±0.03  | 1.41±0.06  | 1.57±0.02  | 1.28±0.09  | 1.13±0.04  |
| 蛋氨酸   | 0.43±0.02                    | 0.48±0.03  | 0.36±0.02  | 0.33±0.01  | 0.32±0.01  | 0.26±0.04  | 0.22±0.05  | 0.20±0.01  | 0.23±0.00  |
| 异亮氨酸  | 1.58±0.03                    | 1.41±0.02  | 1.43±0.04  | 1.35±0.02  | 1.33±0.02  | 1.10±0.03  | 1.20±0.01  | 0.99±0.03  | 0.89±0.06  |
| 亮氨酸   | 3.02±0.12                    | 2.73±0.04  | 2.77±0.08  | 2.61±0.05  | 2.63±0.02  | 2.16±0.03  | 2.39±0.02  | 1.95±0.04  | 1.74±0.01  |
| 酪氨酸   | 0.99±0.01                    | 0.92±0.04  | 0.89±0.01  | 0.86±0.05  | 0.76±0.03  | 0.70±0.00  | 0.77±0.01  | 0.64±0.02  | 0.56±0.02  |
| 苯丙氨酸  | 1.59±0.02                    | 1.51±0.04  | 1.51±0.04  | 1.43±0.02  | 1.49±0.03  | 1.31±0.01  | 1.44±0.01  | 1.20±0.03  | 1.08±0.02  |
| 赖氨酸   | 2.30±0.02                    | 2.14±0.01  | 2.17±0.02  | 2.37±0.04  | 2.42±0.02  | 2.12±0.01  | 2.28±0.04  | 1.73±0.03  | 1.67±0.02  |
| 组氨酸   | 1.22±0.01                    | 1.05±0.02  | 1.13±0.04  | 0.98±0.06  | 1.04±0.04  | 0.85±0.01  | 0.94±0.06  | 0.77±0.02  | 0.70±0.00  |
| 精氨酸   | 2.69±0.04                    | 2.49±0.01  | 2.53±0.02  | 2.26±0.04  | 2.27±0.01  | 1.98±0.03  | 2.19±0.02  | 1.76±0.01  | 1.72±0.02  |
| 脯氨酸   | 2.40±0.01                    | 2.36±0.01  | 2.35±0.02  | 2.32±0.04  | 2.01±0.02  | 2.01±0.02  | 2.23±0.01  | 1.80±0.06  | 1.61±0.04  |
| 总和    | 40.35±0.96                   | 37.73±0.49 | 37.16±0.61 | 35.72±0.32 | 31.97±0.67 | 27.14±0.91 | 29.39±0.64 | 24.17±0.87 | 21.90±0.38 |

由表3可知,未微波油菜籽原料中谷氨酸含量最高为9.24 mg/100 g,蛋氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸5种氨基酸含量小于2 mg/100 g,其余氨基酸的含量为2.16~3.44 mg/100 g。这些氨基酸在热反应过程中可能涉及美拉德反应、Strecker降解以及脱羧或脱氨等反应,最终形成的挥

发性香气物质的种类及含量也会存在较大差异<sup>[15]</sup>。不同微波时间(0~8 min)的油菜籽中总的游离氨基酸含量从40.35 mg/100 g降低至21.90 mg/100 g。对比未微波与微波8 min的油菜籽中氨基酸的变化差异,天门冬氨酸、丝氨酸、谷氨酸、丙氨酸、亮氨酸、赖氨酸含量变化明显。根据相关性统计分析,天门

冬氨酸、亮氨酸、赖氨酸含量与菜籽油中焙烤风味的总量呈显著的负相关( $p < 0.05$ ),而其他氨基酸相关性不显著,推测这3种氨基酸对菜籽油焙烤风味的形成可能起到了重要的作用。

综上,后续若利用菜籽粕发酵进行酶法生香,可以将葡萄糖、果糖、天门冬氨酸、亮氨酸和赖氨酸进行复配模拟菜籽油生香反应,以期对菜籽油焙烤风味形成途径进行进一步确证。

### 3 结论

油菜籽经微波处理压榨制油能显著提高油脂氧化稳定性、增加微量营养成分以及焙烤风味。利用顶空固相萃取结合气质联用对菜籽油中挥发性成分进行鉴定,并通过嗅觉检测器和稀释因子分析的方法锁定关键的呈味物质。结果表明:微波压榨菜籽油中共鉴定出13种具有焙烤风味的挥发性成分,其中FD因子高的包括2,5-二甲基吡嗪,2,6-二甲基吡嗪,5-甲基呋喃醛,2-乙基-6-甲基吡嗪,2-乙基-5-甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪,这6种物质对菜籽油中焙烤风味的贡献最大。微波7 min时油菜籽水分由7.1%降低到2.4%,体系温度上升至130℃,此时压榨菜籽油中焙烤风味浓郁,当微波8 min时体系温度达到146℃,此时5-甲基呋喃醛含量高导致油中焦糊味较重。

微波0~8 min过程中,对6种游离糖和16种游离氨基酸的变化进行监控,结果发现,蔗糖含量呈现先降低后增加的趋势,鼠李糖、海藻糖和阿拉伯糖含量低且变化不显著,果糖、葡萄糖呈现逐渐降低的趋势。天门冬氨酸、亮氨酸、赖氨酸3种氨基酸的含量高且与焙烤风味形成具有显著负相关性,初步推测参与美拉德反应的游离糖和游离氨基酸前体物质可能是葡萄糖、果糖、天门冬氨酸、亮氨酸和赖氨酸。

### 参考文献:

- [1] AZADMARD - DAMIRCHI S, HABIBI - NODE F, HESARI J, et al. Effect of pretreatment with microwaves on oxidative stability and nutraceuticals content of oil from rapeseed[J]. Food Chem, 2010, 121(4): 1211 - 1215.
- [2] KIRALAN M. Volatile compounds of black cumin seeds (*Nigella sativa* L.) from microwave - heating and conventional roasting[J]. J Food Sci, 2012, 77(4): 481 - 484.
- [3] PARK M H, JEONG M K, YEO J, et al. Application of solid phase - microextraction (SPME) and electronic nose techniques to differentiate volatiles of sesame oils prepared with diverse roasting conditions[J]. J Food Sci, 2011, 76(1): 80 - 87.
- [4] BA H V, AMNA T, HWANG I. Significant influence of particular unsaturated fatty acids and pH on the volatile compounds in meat - like model systems [J]. Meat Sci, 2013, 94(4): 480 - 488.
- [5] XIAO L, LEE J, ZHANG G, et al. HS - SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry - roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food Chem, 2014, 151: 31 - 39.
- [6] TANJA P, IZTOK J K. Influence of roasting temperature of pumpkin seed on PAH and aroma formation[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 119(3): 1 - 8.
- [7] 刘云花, 杨颖, 胡辉, 等. 花生油风味物质解析及风味增强研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 30 - 34.
- [8] KIM T H. Aroma dilution method using GC injector split ratio for volatile compounds extracted by headspace solid phase microextraction [J]. Food Chem, 2003, 83(1): 151 - 158.
- [9] 李淑荣, 王丽, 张春红, 等. 烘烤花生中关键香味化合物的研究[J]. 中国农业科学, 2010, 43(15): 3199 - 3203.
- [10] 乐仁思, 王世平. 美拉德反应对焙烤花生特征风味形成的影响[J]. 食品科技, 2011, 36(3): 76 - 80.
- [11] 章绍兵, 梁慧, 陆启玉. 烘烤温度对水酶法提取花生油风味成分的影响[J]. 中国食品学报, 2014(4): 136 - 144.
- [12] 赵赛茹, 张丽霞, 黄纪念, 等. 焙炒时间对芝麻油风味及芝麻氨基酸含量的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(8): 30 - 38.
- [13] WEI C Q. Aroma characterization of flaxseed oils using headspace solid - phase microextraction and gas chromatography - olfactometry [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2013, 115(9): 1032 - 1042.
- [14] 魏长庆, 周琦, 刘文玉. HS - SPME - GC - MS分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 151 - 157.
- [15] 从珊, 黄纪念, 张丽霞, 等. 微波焙烤温度对芝麻油特征风味物质的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 265 - 268.