

红外焙炒对菜籽油风味的影响机制

于杰,周宇林,刘元法,李进伟

(江南大学食品学院,江苏无锡214122)

摘要:在不同温度(90、110、130、150、170℃)下红外焙炒油菜籽,经液压压榨制备菜籽油,通过油脂氧化、硫苷化合物降解反应和美拉德反应研究红外焙炒对菜籽油风味的影响机制,并与传统炒籽(170℃)进行比较。结果表明,红外焙炒的菜籽油较传统炒籽的菜籽油风味有显著改善,油脂味和辛辣刺激味较后者更轻,而烤香味相对更浓,同时多环芳烃种类和含量也较少。对冷榨菜籽油(由未经任何处理的油菜籽压榨制得)加热3 h,油脂热降解的标志性化合物(*E,E*)-2,4-庚二烯醛和(*E,E*)-2,4-癸二烯醛的含量分别增加3.86倍和6.28倍。随着焙炒温度的升高,红外焙炒处理的脱脂油菜籽中硫苷化合物含量从30.73 mg/kg减少至15.23 mg/kg,游离氨基酸总量从未处理的25.61 mg/100 g减少至15.82 mg/100 g,还原糖含量从7.61 mg/g减少至2.29 mg/g。红外焙炒对菜籽油风味的影响机制主要为不饱和脂肪酸降解成为中短链醛与烯醛类化合物,硫苷化合物降解生成异硫氰酸和腈类化合物,以及美拉德反应生成吡嗪、呋喃类化合物。

关键词:菜籽油风味;红外焙炒;油脂氧化;美拉德反应;硫苷降解产物

中图分类号:TS225.1;TS224 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)01-0036-07

Effect mechanism of infrared roasting on the flavor of rapeseed oil

YU Jie, ZHOU Yulin, LIU Yuanfa, LI Jinwei

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The rapeseed was infrared roasted at different temperatures (90, 110, 130, 150, 170 °C), and hydraulic pressed to prepare rapeseed oil. The effect mechanism of infrared roasting on flavor of rapeseed oil was studied through the oil oxidation, degradation of glucosinolate compounds and Maillard reaction, and compared with the traditional roasting (170 °C). The results showed that the flavor of rapeseed oil from rapeseed roasted by infrared was significantly improved compared with that from the traditional roasted rapeseed, with a less oily taste and pungent irritating taste, and a relatively stronger roasted aroma, as well as less polycyclic aromatic hydrocarbons in terms of type and content. Heating the cold pressed rapeseed oil prepared by pressing rapeseed without any treatment for 3 h resulted in 3.86 times and 6.28 times increase of (*E,E*)-2-4-heptadienal and (*E,E*)-2-4-decadienal, respectively. With the increase of infrared roasting temperature, the contents of glucosinolate compounds, free amino acids and reducing sugar in the defatted rapeseed treated by infrared roasting were reduced from 30.73 mg/kg, 25.61 mg/100 g and 7.61 mg/g to 15.23 mg/kg, 15.82 mg/100 g and 2.29 mg/g respectively. The effect mechanism of infrared roasting on the flavor of rapeseed oil was mainly the degradation of unsaturated fatty acids into short and medium chain aldehydes and dilute alkenals, the degradation of glucosinolate compounds to form isothiocyanic acid and nitriles, and Maillard reaction to produce pyrazine and furan compounds.

Key words: rapeseed oil flavor; infrared roasting; oil oxidation; Maillard reaction; glucosinolate degradation product

收稿日期:2021-03-10;修回日期:2021-08-26

基金项目:国家自然科学基金项目(32072138)

作者简介:于杰(1995),男,硕士研究生,研究方向为油脂加工(E-mail)yujiejiangnan@163.com。

通信作者:李进伟,教授,博士生导师(E-mail)jwli@jiangnan.edu.cn。

菜籽油是世界第三大食用油资源^[1]。相当部

分菜籽油是作为精制油生产的,其有益组分含量降低,而浓香菜籽油的生产仅涉及简单物理压榨和精炼,因此其具有风味浓香、营养价值高、生物活性成分丰富的特点^[2]。因此,未经过高温精炼的浓香菜籽油引起了越来越多消费者的关注。

高温调制是油菜籽压榨制油前的关键一步^[3]。高温调制过程中,油菜籽的水分含量降低,微观结构被破坏,并生成大量风味物质,如己醛、糠醛、2,5-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基呋喃、呋喃甲醛、2,4-戊二烯腈、4-异硫氰酸、5-氰基戊烯和5-庚烯-2-酮等^[4-6]。浓香菜籽油的风味受到高温调制工艺的影响。红外线加热技术是新兴的加热方式,具有能源利用率高、物料受热均匀、加热速度快、空间节约等优点,在食品加工领域有广阔的应用前景^[7]。

目前,油菜籽焙炒工艺和风味分析方法已日趋成熟,但对风味化合物形成途径的研究仍不充分。本文以红外焙炒油菜籽为原料制备菜籽油,对菜籽油的挥发性风味化合物进行分类分析,以探究风味化合物的生成途径,为揭示菜籽油风味的形成机制提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油菜籽(水分含量为8.56%),当地农产品市场;三甲基硅油、正己烷、三氯乙酸、3,5-二硝基水杨酸、葡萄糖、羧甲基纤维素钠、氯化钡,均为分析纯;乙腈、黑芥子硫苷酸钾(>98%),均为色谱纯。

中短波红外烤箱(1.5 kW,0.77~10 μm),圣泰科红外科技有限公司;MY5电加热滚筒炒籽机(2.2 kW),曲阜牧盈机械设备有限公司;6YY180立式液压榨油机(60 MPa,1.5 kW),郑州丰迈机械设备有限公司;DVB/CAR/PDMS萃取纤维头(50 μm/30 μm);SCIONSQ-456-GC气相色谱-质谱仪,美国Bruker公司;DF101S油浴锅(容量2 L);RJ-TDL-50A大容量离心机,瑞江分析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油菜籽的高温调制与制油

红外焙炒:油菜籽在中短波红外烤箱中进行红外焙炒,参数为辐照距离80 mm,油菜籽厚度5 mm,焙炒温度90~170℃,焙炒时间30 min。

传统炒籽:在滚筒炒籽机中进行传统炒籽,参数为炒籽温度170℃,炒籽时间30 min。

油菜籽制油:在立式液压榨油机中压榨制油,毛油静置过滤后离心除杂(4 000 r/min,20 min)得到菜籽油。

1.2.2 挥发性成分的顶空固相微萃取气相色谱-质谱-嗅闻检测

取2 g菜籽油样品和10 μL内标(1,2-二氯苯,0.192 μg/mL)于20 mL棕色顶空瓶中,采用固相微萃取方法提取菜籽油的挥发性成分,萃取温度为60℃,萃取时间为40 min,涡旋转速为300 r/min。所用的萃取纤维头在280℃下解吸,通过配备有DB-17色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)的气相色谱仪分离附着在纤维头上的化合物。质谱和嗅闻检测器的分流比为1:1。升温程序为初始温度60℃保持2 min,以3℃/min升温至180℃,再以10℃/min升温至280℃,保持7 min。

由专业的嗅闻人员对气相色谱分离出的组分进行气味描述,并按照1、2、3从轻微到强烈的强度描述。

1.2.3 油脂氧化来源的风味分析

取100 g冷榨菜籽油(以未经任何处理的油菜籽为原料压榨制得),在150℃油浴锅中进行避光加热,定时取样检测油脂的挥发性成分。

1.2.4 硫苷降解来源的风味分析

黑芥子硫苷酸钾标准曲线的绘制:取1 mL由蒸馏水配制的系列质量浓度的黑芥子硫苷酸钾标准溶液,加入2 mL 0.15%的羧甲基纤维素钠溶液作为促凝剂,再加入1 mL氯化钡溶液于30℃水浴反应2 h进行显色,以蒸馏水、羧甲基纤维素钠和氯化钡作为空白溶液,在540 nm处测定吸光值。以黑芥子硫苷酸钾标准溶液质量浓度(x)为横坐标,除去空白溶液吸光值的净吸光值(y)为纵坐标,得到的标准曲线方程为 $y=0.2271x+0.0401$, $R^2=0.9993$,线性范围为0.1~1 mg/mL。

硫苷化合物的提取参照任燕勤等^[8]的方法,并适当调整。将红外焙炒、传统炒籽或未经任何处理的油菜籽粉碎,过0.38 mm(40目)筛,用正己烷除去其中的油脂(料液质量比1:1,每次6 h,重复3次),得到脱脂油菜籽。取0.2 g脱脂油菜籽样品于10 mL刻度管,加入8 mL 80℃蒸馏水,于沸水浴蒸煮20 min提取硫苷化合物。提取液与羧甲基纤维素钠、氯化钡于30℃水浴反应2 h,在540 nm处测定吸光值,通过标准曲线方程计算硫苷化合物含量。

1.2.5 美拉德反应来源的风味分析

按1.2.4方法对红外焙炒、传统炒籽或未经任何处理的油菜籽进行脱脂,得到脱脂油菜籽;测定其游离氨基酸和还原糖含量。

游离氨基酸含量的测定参照GB 5009.124—2016《食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定》。

还原糖含量的测定采用 DNS 试剂测定法。以葡萄糖为基准制作标准曲线,以葡萄糖质量浓度(x)为横坐标,540 nm 处吸光值(y)为纵坐标,得到的标准曲线方程为 $y = 0.795x + 0.048$, $R^2 = 0.999$, 线性范围为 0.1 ~ 1 mg/mL。称取 0.5 g 脱脂油菜籽,加入 25 mL 蒸馏水,70 °C 水浴 30 min 提取还原糖,将得到的浓缩液定容至 50 mL。取 1 mL 提取液与 2 mL DNS 试剂于沸水浴反应 2 min 后迅速冷却,

在 540 nm 处测定吸光值,通过标准曲线方程计算还原糖含量。

2 结果与分析

2.1 红外焙炒对菜籽油挥发性风味化合物的影响

为评估红外焙炒对油脂风味的影响,对油菜籽进行了传统炒籽和不同温度的红外焙炒,压榨后得到的菜籽油的挥发性化合物分析结果见表 1 和表 2。

表 1 菜籽油中挥发性化合物含量

μg/kg

化合物	未处理	90 °C 红外焙炒	110 °C 红外焙炒	130 °C 红外焙炒	150 °C 红外焙炒	170 °C 红外焙炒	传统炒籽
醛类							
丁醛	1.15 ± 0.21	3.12 ± 0.35	3.66 ± 0.45	3.62 ± 0.47	4.62 ± 0.34	4.15 ± 0.39	4.43 ± 0.33
己醛	7.88 ± 0.12	28.16 ± 3.54	48.96 ± 6.51	56.43 ± 7.58	63.15 ± 7.19	58.46 ± 4.55	82.53 ± 9.17
庚醛	1.19 ± 0.08	8.25 ± 1.32	13.28 ± 4.13	18.69 ± 3.64	25.48 ± 3.14	22.73 ± 4.01	26.23 ± 3.80
(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	15.71 ± 1.05	20.56 ± 1.57	24.46 ± 2.10	27.93 ± 3.51	32.36 ± 4.34	37.68 ± 4.54	38.48 ± 5.54
辛醛	1.88 ± 0.41	8.33 ± 0.86	9.65 ± 0.92	13.82 ± 1.07	13.69 ± 1.41	12.45 ± 1.25	15.65 ± 1.09
壬醛	11.76 ± 1.59	13.28 ± 1.25	18.74 ± 1.80	20.06 ± 1.59	17.29 ± 3.92	13.71 ± 1.68	16.25 ± 0.74
(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	8.57 ± 0.42	7.38 ± 0.52	7.79 ± 0.81	9.23 ± 1.12	10.08 ± 1.24	14.37 ± 1.58	18.84 ± 2.01
2-呋喃甲醛	1.26 ± 0.16	7.59 ± 0.69	50.47 ± 6.25	51.16 ± 8.16	146.31 ± 12.40	134.59 ± 17.43	135.65 ± 8.47
5-甲基-2-呋喃甲醛	0.37 ± 0.02	2.23 ± 0.31	4.15 ± 0.91	6.66 ± 0.71	6.55 ± 0.76	5.46 ± 0.82	4.26 ± 0.85
5-甲基糠醛	ND	ND	1.64 ± 0.33	1.51 ± 0.10	38.46 ± 2.52	25.48 ± 3.01	32.44 ± 0.25
小计	49.77 ± 4.06	98.90 ± 12.41	182.80 ± 14.62	209.11 ± 27.59	357.99 ± 24.29	329.08 ± 26.66	374.76 ± 28.43
酮类							
2-辛酮	2.76 ± 0.18	5.58 ± 0.62	8.55 ± 1.54	15.69 ± 1.63	17.84 ± 0.99	13.18 ± 2.01	12.99 ± 0.40
6-甲基-5-庚烯-2-酮	12.39 ± 0.89	20.94 ± 3.28	14.86 ± 1.39	24.16 ± 2.01	25.46 ± 1.31	16.66 ± 2.24	19.86 ± 1.37
二氢-2(3H)-呋喃酮	0.67 ± 0.05	6.37 ± 0.43	8.99 ± 0.84	8.05 ± 0.59	8.19 ± 0.49	7.64 ± 0.66	10.34 ± 1.56
5-甲基-2(3H)-呋喃酮	0.34 ± 0.02	1.48 ± 0.25	1.78 ± 0.34	2.15 ± 0.23	1.62 ± 0.22	1.76 ± 0.36	2.21 ± 0.41
2,4-二甲氧基苯乙酮	0.67 ± 0.04	13.41 ± 1.84	18.17 ± 4.06	20.04 ± 1.94	36.93 ± 4.16	25.46 ± 6.71	32.67 ± 7.12
小计	16.83 ± 1.89	47.78 ± 5.39	52.35 ± 3.96	70.09 ± 6.40	90.04 ± 8.69	64.70 ± 6.42	78.07 ± 8.63
烷烃类							
庚烷	23.31 ± 2.15	25.96 ± 4.59	25.64 ± 3.64	28.39 ± 4.21	29.21 ± 2.04	27.47 ± 3.40	29.16 ± 3.73
十二甲基环六硅氧烷	ND	10.56 ± 1.35	15.08 ± 3.09	18.16 ± 2.09	9.04 ± 0.98	8.14 ± 0.85	13.02 ± 1.64
2-硝基丁烷	2.48 ± 0.46	13.51 ± 0.94	17.43 ± 2.08	22.04 ± 2.16	37.48 ± 3.79	39.57 ± 3.68	29.55 ± 4.21
小计	25.79 ± 1.56	50.03 ± 4.87	58.15 ± 5.05	68.59 ± 6.51	75.73 ± 8.45	75.18 ± 7.58	71.73 ± 8.29
烯烃类							
蒎烯	7.16 ± 0.88	7.91 ± 0.92	8.55 ± 0.74	8.81 ± 0.63	8.46 ± 0.31	8.94 ± 0.76	9.51 ± 0.94
5-氰基-1-戊烯	5.97 ± 1.15	60.32 ± 5.81	130.81 ± 9.45	154.25 ± 8.14	160.80 ± 12.48	150.09 ± 18.12	166.49 ± 13.15
4-异硫氰酸-1-丁烯	5.50 ± 1.01	42.06 ± 4.52	63.15 ± 9.14	78.50 ± 7.59	128.18 ± 15.54	150.26 ± 5.81	152.35 ± 10.61

续表 1

化合物	μg/kg						
	未处理	90℃ 红外焙炒	110℃ 红外焙炒	130℃ 红外焙炒	150℃ 红外焙炒	170℃ 红外焙炒	传统炒籽
甲基烯丙基 氰化物	ND	125.41 ± 15.01	245.62 ± 16.40	322.34 ± 26.41	360.51 ± 26.74	370.86 ± 29.01	420.59 ± 15.58
小计	18.63 ± 1.96	235.70 ± 26.34	448.13 ± 35.17	563.90 ± 36.82	657.95 ± 45.46	680.15 ± 59.33	748.94 ± 46.28
腈类							
5-甲硫基 戊腈	0.40 ± 0.08	2.46 ± 0.31	6.74 ± 0.51	4.96 ± 0.46	10.78 ± 1.54	8.62 ± 0.95	11.57 ± 0.96
苯丙腈	0.78 ± 0.09	5.61 ± 0.62	9.66 ± 1.27	12.73 ± 1.56	17.87 ± 1.61	21.45 ± 3.54	34.76 ± 5.21
小计	1.18 ± 0.15	8.07 ± 0.68	16.40 ± 2.26	17.69 ± 2.43	28.65 ± 2.76	30.07 ± 5.15	46.33 ± 5.85
醇类							
异戊醇	ND	6.32 ± 0.83	14.81 ± 1.35	13.20 ± 0.97	17.82 ± 1.31	15.63 ± 2.15	14.88 ± 1.65
3-戊醇	1.82 ± 0.25	1.24 ± 0.15	1.28 ± 0.31	1.52 ± 0.22	2.49 ± 0.47	2.19 ± 0.34	2.32 ± 0.34
己醇	4.58 ± 0.76	16.34 ± 1.28	3.67 ± 0.84	5.50 ± 1.26	ND	ND	ND
小计	6.40 ± 0.56	23.90 ± 4.39	19.76 ± 2.94	20.22 ± 4.56	20.31 ± 3.54	17.82 ± 3.73	17.20 ± 2.16
杂环类							
2-戊基呋喃	0.46 ± 0.07	3.24 ± 0.31	3.88 ± 0.61	4.25 ± 0.26	4.39 ± 0.37	5.12 ± 0.71	5.18 ± 0.60
2-甲基吡嗪	ND	1.12 ± 0.13	7.00 ± 0.24	9.81 ± 0.59	16.66 ± 1.31	11.58 ± 0.67	15.29 ± 1.85
2,5-二甲基 吡嗪	ND	32.07 ± 4.81	49.19 ± 9.57	58.07 ± 4.91	105.01 ± 8.96	81.27 ± 9.64	76.64 ± 10.17
2-乙基-6- 甲基吡嗪	ND	3.28 ± 0.43	21.48 ± 3.54	36.90 ± 1.47	70.54 ± 5.21	43.49 ± 8.77	40.95 ± 5.06
3-乙基-2,5- 二甲基吡嗪	0.13 ± 0.09	10.43 ± 1.66	22.51 ± 3.79	24.12 ± 1.39	73.47 ± 8.54	68.38 ± 7.54	69.29 ± 8.36
苯并[a]芘	ND	ND	ND	ND	ND	0.19 ± 0.02	3.29 ± 0.42
苯并[a]蒽	ND	ND	ND	ND	ND	0.16 ± 0.02	2.21 ± 0.20
萘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30 ± 0.02
芘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06 ± 0.01
小计	0.59 ± 0.11	50.14 ± 6.46	104.16 ± 13.54	133.15 ± 15.62	270.07 ± 23.98	210.19 ± 15.51	213.21 ± 22.76

注:挥发性化合物含量表示为每千克菜籽油中1,2-二氯苯等价物的微克数;ND表示未检出。

表 2 菜籽油中挥发性化合物的气味特征

化合物	风味特征	平均强度等级	频数
5-氰基-1-戊烯	煮花生、刺激味	2.50	12
2,5-二甲基吡嗪	烤坚果、面包味	2.58	12
3-乙基-2,5-二甲基 吡嗪	烧烤味	2.33	12
2-甲基吡嗪	烤香味	2.50	10
2-乙基-6-甲基吡嗪	坚果香味	2.50	8
2-戊基呋喃	果香味	1.75	8
2-呋喃甲醛	清香味	1.75	8
己醛	油脂味	2.57	7
庚醛	油脂酸败味	2.50	12
壬醛	油脂味	2.40	10
(E,E)-2,4-癸二烯醛	油脂味	2.83	12
4-异硫氰酸-1-丁烯	菜青、刺激味	2.67	12
甲基烯丙基氰化物	青涩、刺激味	2.50	12
苯丙腈	泡面味	2.43	7

注:平均强度等级 = 气味特征的强度总得分/频数。

由表 1 和表 2 可知,菜籽油中主要的挥发性组分为醛类、酮类、烷烃类、烯烃类、腈类、醇类、杂环类化合物。高温调制的菜籽油中,醛类、烯烃类和杂环类占据较大比例。高温调制对菜籽油风味的影响主要体现在 4 个方面:①醛类化合物,如己醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛等随焙炒温度升高显著增加,而这类化合物的主要风味特征是强烈的油脂味。己醛、辛醛、壬醛等中短链醛也是油脂氧化酸败气味的代表化合物。传统炒籽的菜籽油中己醛、庚醛含量高于红外焙炒的菜籽油,这些化合物含量的增加会导致明显的油脂味和酸败味。②烯烃类化合物中,5-氰基-1-戊烯、4-异硫氰酸-1-丁烯、甲基烯丙基氰化物等是菜籽油特有的风味化合物,它们主要的风味特征是辛辣刺激味^[9],此类烯烃类化合物是油菜籽中硫苷化合物在高温下降解的产物^[10]。硫苷降解产物在传统炒籽时生成量最高,其油脂的辛辣刺激味最为强

烈。有研究表明硫苷在 150 °C 达到最大降解速率^[11]。③杂环类化合物,如呋喃、吡嗪类化合物,是烘烤诱人香气特征的主要代表化合物。吡嗪、呋喃类化合物主要是高温调制过程的美拉德反应产物。其中,2,5-二甲基吡嗪和 2-乙基-6-甲基吡嗪等化合物赋予油脂烤坚果、面包的香气特征。150 °C 红外焙炒菜籽油中呋喃、吡嗪类化合物含量最高。④杂环类化合物中,在 170 °C 传统炒籽菜籽油中检测到苯并[a]芘、苯并[a]蒽、萘和苈 4 种有害成分,170 °C 红外焙炒菜籽油中检测到微量的苯并[a]芘和苯并[a]蒽 2 种有害成分。

综上所述,可得出适宜的红外焙炒温度为

150 °C,在此条件下压榨菜籽油的油脂风味明显,烤香味、刺激味突出,同时有害成分多环芳烃含量能够得到较好控制。为进一步说明红外焙炒过程对菜籽油风味的影响机制,分别从油脂氧化、美拉德反应和硫苷化合物降解 3 个方面进行探究。

2.2 红外焙炒对菜籽油风味的影响机制

2.2.1 油脂氧化来源的风味化合物

为探究红外焙炒时,油菜籽中油脂的受热过程对菜籽油风味的影响,将冷榨菜籽油在 150 °C 进行油浴加热^[12],对其挥发性化合物含量进行测定,结果见表 3。

表 3 加热冷榨菜籽油中挥发性化合物含量

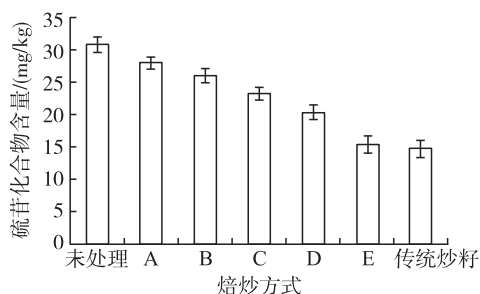
化合物	不同加热时间下挥发性化合物含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
	0 h	1 h	2 h	3 h
醇类				
1-戊烯-3-醇	1.02 ± 0.11	1.61 ± 0.20	1.56 ± 0.21	1.37 ± 0.14
1-辛烯-3-醇	2.60 ± 0.22	2.86 ± 0.20	2.31 ± 0.26	3.08 ± 0.39
正辛醇	1.00 ± 0.11	1.03 ± 0.10	1.05 ± 0.06	1.12 ± 0.32
1,4-戊二醇	0.65 ± 0.03	0.85 ± 0.05	0.92 ± 0.04	0.97 ± 0.06
小计	5.27 ± 0.95	6.35 ± 1.20	5.84 ± 1.15	6.54 ± 1.03
醛类				
丙烯醛	1.54 ± 0.12	1.95 ± 0.16	2.42 ± 0.32	2.53 ± 0.40
甲基丙烯醛	2.54 ± 0.10	2.12 ± 0.14	2.32 ± 0.20	2.49 ± 0.37
己醛	7.88 ± 0.12	9.46 ± 0.29	15.27 ± 2.23	29.36 ± 3.81
<i>E</i> -2-戊烯醛	1.30 ± 0.09	5.20 ± 0.48	13.29 ± 0.98	25.64 ± 3.46
庚醛	1.19 ± 0.08	4.52 ± 0.37	7.24 ± 0.62	12.53 ± 2.15
(<i>E</i>)-2-己烯醛	0.86 ± 0.06	8.26 ± 0.87	15.49 ± 2.19	26.19 ± 3.54
辛醛	1.88 ± 0.09	2.64 ± 0.45	5.69 ± 0.49	16.26 ± 1.38
(<i>Z</i>)-2-庚烯醛	7.04 ± 0.31	9.15 ± 0.62	13.24 ± 1.58	16.48 ± 0.52
壬醛	6.36 ± 0.30	7.64 ± 0.50	7.43 ± 0.41	9.25 ± 1.24
(<i>E</i>)-2-辛烯醛	2.46 ± 0.12	16.27 ± 2.57	28.49 ± 3.41	30.65 ± 4.19
(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	15.71 ± 1.05	38.26 ± 4.24	52.79 ± 6.18	76.28 ± 8.65
(<i>E</i>)-2-癸烯醛	4.02 ± 0.18	10.86 ± 1.54	14.28 ± 0.94	25.47 ± 3.48
2-十一烯醛	2.26 ± 0.23	5.31 ± 0.58	6.21 ± 0.84	13.76 ± 1.56
(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	8.57 ± 0.42	24.76 ± 2.41	38.95 ± 4.57	62.43 ± 5.99
小计	63.61 ± 6.95	146.40 ± 15.42	223.11 ± 25.26	349.32 ± 40.35
酮类				
1-戊烯-3-酮	0.14 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.01
3,5-辛二烯-2-酮	0.20 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.24 ± 0.02
小计	0.34 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.43 ± 0.04
酸类				
甲酸	5.49 ± 0.41	4.99 ± 0.52	6.21 ± 0.64	5.86 ± 0.51
丙酸	0.79 ± 0.05	0.42 ± 0.13	0.82 ± 0.15	0.96 ± 0.18
己酸	1.48 ± 0.10	2.45 ± 0.21	2.13 ± 0.36	2.67 ± 0.40
庚酸	0.36 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.25 ± 0.03
壬酸	4.89 ± 0.36	5.14 ± 0.53	5.02 ± 0.34	5.89 ± 0.29
小计	13.01 ± 1.06	13.23 ± 1.68	14.36 ± 1.56	15.63 ± 1.38

由表3可知,菜籽油加热过程中的主要挥发性化合物分为4类:醇、醛、酮类和酸类。在醛类挥发性化合物中,烯醛类化合物增加速度最快。醛类化合物特别是烯醛,如(*E,E*)-2,4-庚二烯醛和(*E,E*)-2,4-癸二烯醛是油脂热降解过程中的标志性化合物,具有较为突出的油脂味和酸败味^[13]。

焙炒过程中菜籽油中不饱和脂肪酸如亚油酸和亚麻酸快速降解,生成中短链醛和烯醛类化合物,在此过程中形成了浓厚的油脂风味^[14-15]。此外,此过程中还生成种类繁多的短链酮、醇和酸类化合物^[16]。

2.2.2 硫苷降解来源的风味化合物

为揭示焙炒时油菜籽中硫苷化合物的变化规律及其对菜籽油风味的影响,测定了脱脂油菜籽中硫苷化合物的含量,结果见图1。



注:A、B、C、D、E 分别代表 90、110、130、150、170℃ 的红外焙炒。下同

图1 脱脂油菜籽中硫苷化合物含量

由图1可知,脱脂油菜籽中硫苷化合物含量丰富,未处理的高达 30.73 mg/kg,在红外焙炒过程中,硫苷化合物发生了快速降解,且随红外焙炒温度升高其降解率增加,170℃时降解率为 50.44%,而 170℃传统炒籽时其降解率为 52.62%。硫苷降解产物主要是腈类化合物和异硫氰酸化合物^[17],赋予菜籽油特殊的辛辣味^[18]。在传统炒籽的脱脂油菜籽中,其硫苷化合物的含量和降解率较红外焙炒处理的脱脂油菜籽更高,辛辣刺激味更强烈。

相关性分析显示,经过 90~170℃ 红外焙炒的油菜籽中硫苷化合物含量变化与硫苷降解来源的挥发性化合物含量变化呈负相关,相关系数为 0.84。

2.2.3 美拉德反应来源的风味化合物(见表4、图2)

由表4可知,在红外焙炒过程中,随焙炒温度升高,脱脂油菜籽中主要氨基酸含量逐渐降低,其中苏氨酸含量从未处理的 4.91 mg/100 g 减少至 3.29 mg/100 g,甘氨酸含量从 4.06 mg/100 g 减少至 2.05 mg/100 g,谷氨酸含量从 3.76 mg/100 g 减少至 2.38 mg/100 g,天冬氨酸含量从 2.97 mg/100 g 减少至 1.36 mg/100 g,而游离氨基酸总量则从 25.61 mg/100 g 减少至 15.82 mg/100 g。在加热过程中,油菜籽中的氨基酸涉及羰氨缩合、Strecker 降解和脱羧、脱氨一系列反应^[6]。

表4 脱脂油菜籽中游离氨基酸含量

氨基酸	mg/100 g						传统炒籽
	未处理	90℃ 红外焙炒	110℃ 红外焙炒	130℃ 红外焙炒	150℃ 红外焙炒	170℃ 红外焙炒	
天冬氨酸	2.97 ± 0.21	2.38 ± 0.22	2.04 ± 0.16	1.94 ± 0.18	1.71 ± 0.22	1.36 ± 0.14	1.34 ± 0.20
谷氨酸	3.76 ± 0.36	3.26 ± 0.26	2.98 ± 0.31	2.68 ± 0.26	2.54 ± 0.27	2.38 ± 0.21	2.23 ± 0.31
丝氨酸	0.55 ± 0.03	0.40 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.32 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.26 ± 0.02
组氨酸	2.44 ± 0.16	2.19 ± 0.20	1.94 ± 0.13	2.02 ± 0.21	1.90 ± 0.18	1.99 ± 0.19	2.05 ± 0.23
甘氨酸	4.06 ± 0.31	3.84 ± 0.36	3.62 ± 0.34	2.77 ± 0.29	2.29 ± 0.26	2.05 ± 0.25	1.98 ± 0.24
苏氨酸	4.91 ± 0.33	4.43 ± 0.38	3.77 ± 0.36	3.61 ± 0.29	3.32 ± 0.34	3.29 ± 0.25	3.13 ± 0.26
精氨酸	0.22 ± 0.02	0.44 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.39 ± 0.04	0.37 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.27 ± 0.04
丙氨酸	1.56 ± 0.12	1.28 ± 0.15	1.20 ± 0.13	1.18 ± 0.16	1.05 ± 0.13	1.03 ± 0.18	1.12 ± 0.21
色氨酸	0.57 ± 0.06	0.57 ± 0.08	0.71 ± 0.08	0.60 ± 0.10	0.54 ± 0.08	0.80 ± 0.07	0.64 ± 0.08
半胱氨酸	0.54 ± 0.03	0.54 ± 0.05	0.31 ± 0.04	0.18 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.23 ± 0.04
缬氨酸	0.29 ± 0.02	0.28 ± 0.04	0.21 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.25 ± 0.03
甲硫氨酸	1.25 ± 0.10	0.88 ± 0.09	0.84 ± 0.10	0.93 ± 0.11	0.65 ± 0.08	0.86 ± 0.09	0.77 ± 0.10
苯丙氨酸	0.38 ± 0.03	0.39 ± 0.05	0.42 ± 0.06	0.42 ± 0.05	0.23 ± 0.04	0.55 ± 0.04	0.46 ± 0.05
异亮氨酸	0.36 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.02
亮氨酸	0.26 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.45 ± 0.04	0.38 ± 0.03	0.39 ± 0.04	0.19 ± 0.02	0.36 ± 0.05
赖氨酸	0.25 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.75 ± 0.08	0.40 ± 0.03	0.34 ± 0.04	0.12 ± 0.02	0.34 ± 0.06
脯氨酸	1.24 ± 0.10	0.57 ± 0.06	0.26 ± 0.04	0.29 ± 0.03	0.33 ± 0.04	0.24 ± 0.02	0.26 ± 0.03
总计	25.61 ± 2.89	22.32 ± 3.04	20.15 ± 2.67	18.31 ± 3.01	16.40 ± 2.25	15.82 ± 2.13	15.81 ± 2.56

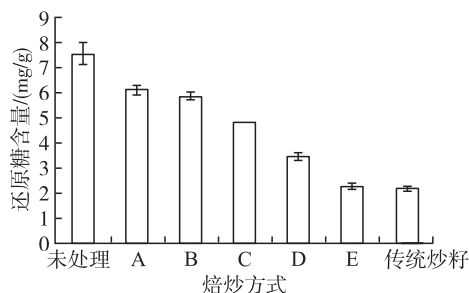


图2 脱脂油菜籽中还原糖含量

由图2可知,随焙炒温度升高,红外焙炒的脱脂油菜籽中还原糖含量显著降低,从未处理的7.61 mg/g减少至2.29 mg/g。还原糖如葡萄糖、果糖含有半缩醛羟基结构,能够作为羰氨反应的底物,与氨基酸发生缩合反应,得到N-取代糖胺,之后进行重排形成Amadori产物,Amadori产物脱水形成糠醛、还原酮和二羰基裂变产物。脱脂油菜籽中的还原糖含量变化与天冬氨酸含量变化相关系数为0.92,与谷氨酸含量变化相关系数为0.90,与甘氨酸含量变化的相关系数为0.94,与苏氨酸含量变化的相关系数为0.83。

红外焙炒过程中,油菜籽中的游离氨基酸与还原糖发生美拉德反应,形成吡嗪、呋喃类化合物,增强了菜籽油的烤香味。相关性分析显示脱脂油菜籽中还原糖含量变化与菜籽油中杂环类化合物含量变化呈负相关,相关系数为0.84。

3 结论

本研究深入探究了红外焙炒过程中菜籽油风味变化和形成的机制,主要是3类反应:油脂氧化、硫苷降解和美拉德反应。3类反应协同赋予了菜籽油的浓厚风味,各类化合物的生成途径和风味形成方式为:①在高温焙炒过程中,菜籽油的不饱和脂肪酸降解生成中短链醛与烯醛类化合物,如己醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛,它们增强了菜籽油的油脂风味;②油菜籽中的硫苷化合物在焙炒过程中快速降解,生成异硫氰酸和腈类化合物,如4-异硫氰酸-1-丁烯和5-氰基-1-戊烯,它们使菜籽油具有辛辣刺激味和菜青味;③油菜籽中的游离氨基酸和还原性半缩醛羟基化合物在高温时发生美拉德反应,形成吡嗪、呋喃类化合物,如2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪,它们增强了菜籽油的烤香味。

参考文献:

[1] 邱娜. 世界油菜籽生产及贸易现状[J]. 世界农业, 2014(2):97-100.
 [2] 刘攀. 菜籽油物理精炼的应用与实践[J]. 中国油脂, 2002, 27(5):33-35.
 [3] 杨湄, 刘昌盛, 周琦, 等. 加工工艺对菜籽油主要挥发

性风味成分的影响[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(4):551-557.

- [4] 周琦, 魏长庆, 黄凤洪, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱法鉴定冷榨菜籽油的挥发性风味成分[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(12):127-133.
 [5] 苏晓霞, 刘雄飞, 黄一珍, 等. 基于GC-MS和GC-O的浓香菜籽油特征风味物质分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(1):245-251.
 [6] 周琦, 张敏, 贾潇, 等. 油菜籽微波过程对油中焙烤风味形成的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(12):35-40.
 [7] ZHANG Y, ZHU G F, LI X Y, et al. Combined medium- and short-wave infrared and hot air impingement drying of sponge gourd (*Luffa cylindrical*) slices[J/OL]. J Food Eng, 2020, 284:110043 [2021-03-10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodeng.2020.110043>.
 [8] 任燕勤, 杨瑞金, 张文斌, 等. 菜籽硫苷在水媒法提油中的降解及转移规律[J]. 食品与机械, 2017, 33(5):150-155.
 [9] JING B Y, GUO R, WANG M Z, et al. Influence of seed roasting on the quality of glucosinolate content and flavor in virgin rapeseed oil[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2020, 126:109301 [2021-03-10]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109301>.
 [10] FENWICK G, ROBERT K, MULLIN W, et al. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2009, 18(2):123-201.
 [11] MACLEOD A J, PANESAR S S, GIL V. Thermal degradation of glucosinolates[J]. Phytochemistry, 1981, 20(5):977-980.
 [12] 罗凡, 费学谦, 沈丹玉. 加热前后油茶籽油气味特征变化的规律研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(5):21-27.
 [13] 陈洪建. 油脂热氧化脂氧自由基生成机制及极性甘油三酯聚合物自由基生成机制研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2019.
 [14] 孙旭媛, 刘元法, 李进伟. HS-SPME-GC-MS分析4种植物油加热氧化挥发性产物[J]. 中国油脂, 2018, 43(10):20-25.
 [15] 洪振童, 陈洁, 范璐, 等. HS-SPME-GC-MS分析冷榨和热榨葵花籽油的挥发性物质[J]. 中国油脂, 2015, 40(2):90-94.
 [16] 匡婷, 姬彦羽, 姚梦莹, 等. 棕榈油的热氧化稳定性[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11):195-200.
 [17] 张谦益, 包李林, 熊巍林, 等. 浓香菜籽油挥发性风味成分的鉴定[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(3):78-80.
 [18] MAO X H, ZHAO X Z, HUYAN Z Y, et al. Relationship of glucosinolate thermal degradation and roasted rapeseed oil volatile odor[J]. J Agric Food Chem, 2019, 64(40):11187-11197.