

热榨菜籽油加工过程中三甲胺及其前体物质的分布和变化规律

熊欣洁¹, 丁彩霞², 史海明², 张虹², 毕艳兰¹, 徐学兵²

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 丰益(上海)研发中心有限公司, 上海 200120)

摘要:旨在为热榨菜籽油的质量控制和生产工艺调控提供理论参考, 以市场上3种基因型(甘蓝型、白菜型、芥菜型)共6个不同品种的油菜籽为原料, 探究了热榨菜籽油加工过程中三甲胺及其前体物质(芥子碱、胆碱、甜菜碱和甘磷酸胆碱)的分布和变化规律。结果表明:3种不同基因型油菜籽中4种前体物质的含量均存在显著差异; 经过烘炒后, 白菜型油菜籽制备的菜籽油中三甲胺含量最高, 芥菜型油菜籽的最低; 油菜籽经过烘炒后, 胆碱和甜菜碱含量有所上升, 芥子碱和甘磷酸胆碱含量有所降低, 三甲胺及其前体物质主要存在于菜籽饼中, 少量转移至菜籽油中; 随着烘炒温度的升高和烘炒时间的延长, 油菜籽、菜籽油和菜籽饼中三甲胺含量逐渐升高, 在220℃下烘炒20 min时, 菜籽油中三甲胺含量达到最高值(552.0 μg/kg); 随烘炒温度的升高和烘炒时间的延长, 芥子碱和甘磷酸胆碱含量总体呈下降趋势, 而胆碱和甜菜碱含量呈上升趋势。综上, 热榨菜籽油加工过程中, 可以优先选用产生三甲胺含量较少的芥菜型油菜籽为原料, 对油菜籽进行前处理以减少三甲胺前体物质的含量, 或者在保证菜籽油风味的基础上尽可能降低烘炒温度和缩短烘炒时间。

关键词:热榨菜籽油; 三甲胺; 芥子碱; 胆碱; 甜菜碱; 甘磷酸胆碱

中图分类号: TS225.1; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)12-0071-07

Distribution and change rules of trimethylamine and its precursors during hot-pressed rapeseed oil processing

XIONG Xinjie¹, DING Caixia², SHI Haiming², ZHANG Hong²,
BI Yanlan¹, XU Xuebing²

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research and Development Center Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: Aiming to provide theoretical reference for the quality control and production process regulation of hot-pressed rapeseed oil, the distribution and change rules of trimethylamine and its precursors (sinapine, choline, betaine and glycerophosphoryl choline) during hot-pressed rapeseed oil processing were investigated using rapeseed of three genotypes (*Brassica napus*, *Brassica rapa*, *Brassica juncea*) with six different varieties available on the market as raw materials. The results showed that there were significant differences in the contents of the four precursors in three different genotypes of rapeseed. After roasting, the content of trimethylamine in rapeseed oil prepared from *Brassica rapa* seed was the highest, and the content of trimethylamine in *Brassica juncea* seed was the lowest. After roasting, the contents of choline and betaine increased, and the contents of sinapine and glycerophosphoryl choline decreased, and trimethylamine and its precursors mainly existed in the rapeseed cake, and a small amount

transferred to the rapeseed oil. With the rise of roasting temperature and prolongation of roasting time, the content of trimethylamine in rapeseed, rapeseed oil and rapeseed cake gradually increased, and the content of trimethylamine in rapeseed oil reached the highest value (552.0

收稿日期: 2024-02-02; 修回日期: 2024-06-21

作者简介: 熊欣洁(2000), 女, 硕士研究生, 研究方向为油脂化学(E-mail) xiongxinjie00@163.com。

通信作者: 徐学兵, 教授(E-mail) xuxuebing@cn.wilmar-intl.com。

$\mu\text{g}/\text{kg}$) when the rapeseed was roasted at $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min. The content of sinapine and glycerophosphoryl choline overall showed a decreasing tendency with the rise of roasting temperature and prolongation of roasting time, and the content of choline and betaine showed an increasing tendency. In summary, during hot - pressed rapeseed oil processing, *Brassica juncea* seed, which produces less trimethylamine content, can be preferred as raw material, and rapeseed can be pre - treated to reduce the content of trimethylamine precursors, or the roasting temperature and roasting time can be reduced as much as possible on the basis of ensuring the flavour of the rapeseed oil.

Key words: hot - pressed rapeseed oil; trimethylamine; sinapine; choline; betaine; glycerophosphoryl choline

菜籽油具有较高比例的单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸,是公认的健康油脂^[1]。根据加工工艺的不同,菜籽油主要分为浸出菜籽油和压榨菜籽油,其中压榨菜籽油又分为低温压榨菜籽油和热榨菜籽油。与低温压榨菜籽油相比,热榨菜籽油颜色更深,风味更浓郁。热榨菜籽油生产工艺包括油菜籽的筛选、烘炒、机械压榨等步骤。一般来说,油菜籽在烘炒过程中会发生一系列复杂的反应,包括脂肪氧化、美拉德反应、Strecker 降解和焦糖化反应,加速了油菜籽中硫代葡萄糖苷的降解,产生了大量芳香物质,形成了丰富的风味^[2-3]。GB/T 1536—2021《菜籽油》中对菜籽油气味、滋味质量指标的规定是具有菜籽油固有的气味和滋味,无异味。但是工厂实际生产的热榨菜籽油有时会出现鱼腥味较重的现象,影响油脂品质和消费者的感官体验。研究发现,三甲胺是引起热榨菜籽油产生鱼腥味的唯一物质^[4]。但是目前的研究主要集中于鱼、肉制品中三甲胺的形成原因,而关于油脂中三甲胺形成规律的研究甚少。Xiong 等^[5]研究发现,三甲胺的前体物质主要为芥子碱、胆碱、甜菜碱和甘磷酸胆碱(GPC),并且三甲胺主要是在烘炒工艺中由前体物质生成的,但其并未剖析三甲胺在加工过程中的具体变化规律。因此,本研究以 3 种基因型(甘蓝型、白菜型、芥菜型)油菜籽为原料,探究不同品种油菜籽中三甲胺前体物质含量的差异及不同的烘炒温度和烘炒时间对三甲胺产生的影响,并比较了 4 种主要前体物质和三甲胺的变化趋势与分布,以期热榨菜籽油的质量控制和生产工艺调控提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油菜籽,购于国内市场,共 3 种基因型,6 个品种,其质量标准均符合 GB 4407. 2—2008 要求。6 种油菜籽的基本信息见表 1。

表 1 油菜籽的基本信息

Table 1 Basic information of rapeseed

| 品种 | 类型 | 产地 |
|----------|-----|----|
| 中油 828 号 | 甘蓝型 | 陕西 |
| 中油杂 19 号 | 甘蓝型 | 湖北 |
| 蓉油 12 号 | 甘蓝型 | 四川 |
| 华油 100 号 | 白菜型 | 河南 |
| 三月黄 | 白菜型 | 陕西 |
| 黄金油 1 号 | 芥菜型 | 云南 |

甲醇、甲酸、乙腈、三氯甲烷、甲基叔丁基醚,均为色谱纯;冰乙酸、硫代硫酸钠、乙醚、异丙醇,均为分析纯;三甲胺(34%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;胆碱($\geq 44\%$)、甜菜碱($\geq 98\%$)、GPC($\geq 98\%$),泰坦科技(上海)有限公司;N, N - 二甲基乙胺($\geq 98\%$),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;芥子碱($\geq 98\%$),德思特(成都)生物制药股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

H1850 台式高速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;1290 - 6460C 液相色谱 - 质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;涡旋振荡器,上海纳兹仪器有限公司;电子分析天平,德国赛多利斯公司;滚筒式炒籽机,韩国基因咖啡公司;YF - J503 - 1 螺旋式榨油机,东莞市房太电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 热榨菜籽油的制备

参照 Zhang 等^[3]的方法,对油菜籽进行筛选除杂后,取 150.0 g 置于预热后的滚筒式炒籽机中,在设置的烘炒温度和烘炒时间下进行烘炒。取烘炒后的油菜籽 40.0 g 备用,剩余的油菜籽立即用预热好的螺旋式榨油机压榨,收集菜籽油和菜籽饼。待冷却至室温后,将菜籽油以 10 000 r/min 的转速离心 20 min,除去下层杂质后得到热榨菜籽油(原油),转移至棕色小瓶中并置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏待用。

1.2.2 菜籽油理化指标的测定

酸值的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。

1.2.3 三甲胺含量的测定

参考 Xiong 等^[5]的方法对烘炒后的油菜籽、菜籽油和菜籽饼中的三甲胺含量进行测定。油菜籽和菜籽饼先经破碎后过 0.425 mm(40 目)筛处理。称取 1.0 g 样品于 15 mL 离心管中,混合均匀,加入 5 mL 20% 甲醇-1% 甲酸溶液进行提取,离心后取下层水相稀释后,加入 20 μ L 10 mg/L 内标 N,N-二甲基乙胺甲醇溶液过滤膜,进液相色谱-质谱联用仪进行分析。

色谱条件:Kinetex HILIC 色谱柱(2.1 mm \times 50 mm, 1.8 μ m);柱温 30 $^{\circ}$ C;进样量 20 μ L;等度洗脱,流动相 A 为 55% 的 0.1% 甲酸乙腈溶液,流动相 B 为 45% 的 0.1% 甲酸水溶液;流速 0.3 mL/min。质谱条件:正离子模式;电喷雾电离源(ESI⁺);多反应监测模式(MRM);氮气作为雾化气和干燥气,干燥气温度 300 $^{\circ}$ C,干燥气流速 5 mL/min;电喷雾电压 3.5 kV。

以 MRM 获得的质谱离子进行定性定量。

1.2.4 三甲胺前体物质含量的测定

参考 Xiong 等^[5]的方法对油菜籽、菜籽油和菜籽饼中的三甲胺前体物质含量进行测定。称取 0.5 g 样品(油菜籽和菜籽饼破碎过筛处理同 1.2.3)于离心管中,加入 10 mL 20% 的甲醇-1% 甲酸溶液进行提取,涡旋振荡 5 min,在 10 000 r/min 下离心 10 min。取下层水相稀释后,加入 20 μ L 10 mg/L 内标 N,N-二甲基乙胺甲醇溶液过滤膜,待液相色谱-

质谱(LC-MS/MS)分析,其分析条件同 1.2.3。

1.2.5 数据处理

所有实验至少重复 3 次,结果以“平均值 \pm 标准差”表示。采用 SPSS 26.0 软件和 Origin pro 2023 软件进行数据统计分析和绘图。使用 Duncan 法进行显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 菜籽油的理化指标

酸值和过氧化值是评价油脂品质的重要指标。在烘炒温度 220 $^{\circ}$ C、烘炒时间 10 min 条件下,不同品种油菜籽制备的热榨菜籽油的理化指标见表 2。

表 2 不同品种油菜籽制备的热榨菜籽油的理化指标
Table 2 Physicochemical indexes of hot-pressed rapeseed oil prepared from different varieties of rapeseed

| 品种 | 酸值(KOH)/(mg/g) | 过氧化值/(mmol/kg) |
|----------|----------------|----------------|
| 中油 828 号 | 0.8 \pm 0.0 | 1.8 \pm 0.1 |
| 中油杂 19 号 | 1.5 \pm 0.0 | 0.6 \pm 0.0 |
| 蓉油 12 号 | 1.3 \pm 0.1 | 1.0 \pm 0.1 |
| 华油 100 号 | 1.6 \pm 0.0 | 1.3 \pm 0.0 |
| 三月黄 | 1.0 \pm 0.1 | 1.1 \pm 0.1 |
| 黄金油 1 号 | 1.1 \pm 0.1 | 1.4 \pm 0.1 |

由表 2 可知,不同品种热榨菜籽油的酸值(KOH)均小于 2.0 mg/kg,达到 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》规定的酸值(KOH)限度(\leq 4 mg/kg,植物原油)和过氧化值限度(\leq 0.25 g/100 g,即 9.85 mmol/kg),以上结果说明制备的热榨菜籽油具有良好的品质。

2.2 不同品种油菜籽中三甲胺前体物质的含量

不同品种油菜籽中三甲胺前体物质的含量如表 3 所示。

表 3 不同品种油菜籽中三甲胺前体物质的含量

Table 3 Content of trimethylamine precursor in different varieties of rapeseed

| 品种 | 胆碱 | 芥子碱 | 甜菜碱 | GPC |
|----------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 中油 828 号 | 223.1 \pm 8.1 ^{cd} | 6 624.2 \pm 6.8 ^c | 17.1 \pm 1.0 ^a | 27.6 \pm 1.8 ^b |
| 中油杂 19 号 | 245.1 \pm 16.8 ^c | 7 072.0 \pm 139.9 ^b | 14.8 \pm 1.4 ^{ab} | 54.7 \pm 4.3 ^a |
| 蓉油 12 号 | 205.5 \pm 0.6 ^d | 6 747.6 \pm 111.4 ^c | 13.5 \pm 0.6 ^b | 8.9 \pm 0.3 ^d |
| 华油 100 号 | 337.0 \pm 18.4 ^a | 6 080.4 \pm 732.6 ^d | 3.9 \pm 0.0 ^c | 22.9 \pm 2.0 ^b |
| 三月黄 | 289.1 \pm 3.0 ^b | 6 096.4 \pm 126.3 ^d | 13.0 \pm 1.5 ^b | 16.5 \pm 0.9 ^c |
| 黄金油 1 号 | 169.9 \pm 21.1 ^e | 7 972.9 \pm 99.6 ^a | 6.2 \pm 0.3 ^c | 22.7 \pm 1.0 ^b |

注:同列不同字母表示具有显著差异($p < 0.05$)

Note: Different letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$)

由表 3 可知,芥子碱在芥菜型油菜籽黄金油 1 号中含量最高,为 7 972.9 mg/kg,其次是甘蓝型,含量在 6 624.2 ~ 7 072.0 mg/kg 之间,含量最低的是白菜型,在 6 090 mg/kg 左右,这与 Clausen 等^[6]的研究结果相同,其研究表明,甘蓝型油菜籽中芥子碱

含量为 0.6% ~ 1.1%,而白菜型油菜籽中芥子碱含量为 0.4% ~ 0.8%。另一类较为重要的三甲胺前体物质胆碱在不同基因型油菜籽中的含量高低依次为白菜型 > 甘蓝型 > 芥菜型。在 4 种三甲胺前体物质中,芥子碱和胆碱的含量较高,而甜菜碱和 GPC

的含量相对较低。以上结果说明,不同基因型油菜籽原料中三甲胺前体物质的含量存在差异,其在加工过程中产生的三甲胺含量可能也各不相同。

2.3 不同品种油菜籽制油过程中三甲胺及其前体物质分布与变化规律

2.3.1 三甲胺的分布与变化规律

在烘炒温度 220 °C、烘炒时间 10 min 的条件下,考察不同品种油菜籽在制油过程中三甲胺含量的变化情况,结果见表 4。

表 4 不同品种油菜籽制油过程中三甲胺含量的变化

Table 4 Changes of trimethylamine content during preparation of hot-pressed oil from different varieties of rapeseed

| 品种 | μg/kg | | |
|----------|-----------------|--------------|--------------------|
| | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 |
| 中油 828 号 | 3 454.3 ± 67.5 | 138.5 ± 2.2 | 6 296.9 ± 381.2 |
| 中油杂 19 号 | 2 378.5 ± 20.5 | 136.6 ± 2.0 | 5 205.2 ± 53.1 |
| 蓉油 12 号 | 3 996.1 ± 11.1 | 166.3 ± 1.7 | 6 831.3 ± 249.5 |
| 华油 100 号 | 6 447.7 ± 352.9 | 215.5 ± 3.4 | 11 738.8 ± 291.7 |
| 三月黄 | 6 645.8 ± 233.5 | 204.4 ± 12.3 | 11 601.7 ± 1 021.7 |
| 黄金油 1 号 | 5 078.2 ± 120.3 | 94.4 ± 7.5 | 8 512.7 ± 303.5 |

表 5 不同品种油菜籽制油过程中三甲胺前体物质含量的变化

Table 5 Changes of trimethylamine precursor content during preparation of hot-pressed oil from different varieties of rapeseed

| 品种 | mg/kg | | | | | | | | | | | |
|----------|---------|------|---------|--------|-----|------|--------|-----|-------|--------|-------------------------|------|
| | 芥子碱 | | | GPC | | | 胆碱 | | | 甜菜碱 | | |
| | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 |
| 中油 828 号 | 5 953.5 | 22.0 | 6 481.8 | 21.0 | 0.1 | 25.3 | 457.9 | 1.0 | 552.0 | 20.5 | 71.7 × 10 ⁻³ | 24.8 |
| 中油杂 19 号 | 5 026.5 | 25.4 | 6 782.6 | 34.4 | 0.3 | 37.6 | 463.4 | 1.1 | 554.3 | 16.4 | 21.7 × 10 ⁻³ | 18.1 |
| 蓉油 12 号 | 5 747.6 | 17.0 | 7 025.9 | 8.3 | 0.1 | 9.8 | 472.4 | 1.2 | 541.4 | 17.7 | 3.2 | 19.1 |
| 华油 100 号 | 5 463.7 | 8.5 | 7 187.6 | 13.3 | 0.1 | 16.0 | 513.5 | 0.8 | 680.9 | 4.2 | - | 5.9 |
| 三月黄 | 5 498.0 | 6.7 | 6 359.0 | 10.3 | 0.0 | 14.6 | 519.8 | 0.6 | 598.1 | 14.7 | 2.4 × 10 ⁻³ | 16.1 |
| 黄金油 1 号 | 5 712.1 | 5.8 | 6 420.3 | 18.8 | 0.0 | 21.9 | 402.8 | 0.4 | 480.7 | 5.1 | - | 6.6 |

注:“-”表示未检出。下同

Note:“-”. Not detection. The same below

由表 5 可知,芥子碱、GPC、胆碱和甜菜碱在甘蓝型、白菜型和芥菜型油菜籽之间具有差异。钮琰星^[9]研究发现,经过热处理,油菜籽中的芥子碱含量降低 17%。本研究中,经过烘炒处理后,3 种基因型油菜籽中的芥子碱含量均有所下降,比初始值减少了 9.8% ~ 28.9%。这是因为芥子碱的降解温度为 127 °C^[10],在 220 °C 烘炒温度下其发生了降解。甘蓝型油菜籽生产的菜籽油中芥子碱含量较高。菜籽饼中芥子碱的含量高于菜籽油中芥子碱的含量,这说明与菜籽油相比芥子碱更容易存在于菜籽饼中。GPC 和芥子碱变化相似,烘炒处理后其含量均有所下降,并且压榨制油后,少量转移至菜籽油中,

由表 4 可知,烘炒后油菜籽、菜籽油和菜籽饼中的三甲胺含量在甘蓝型、芥菜型和白菜型 3 种基因型间存在明显差异。在加工之前,对原料油菜籽中三甲胺含量进行了检测,并未检测到三甲胺存在,可见三甲胺是在加工过程中产生的。经过烘炒处理后,油菜籽中三甲胺含量上升到 2 378.5 ~ 6 645.8 μg/kg,其中白菜型油菜籽中三甲胺含量最高,芥菜型次之,甘蓝型最低。菜籽油中三甲胺含量在 94.4 ~ 215.5 μg/kg 之间,菜籽饼中三甲胺含量在 5 205.2 ~ 11 738.8 μg/kg 之间,表明烘炒后油菜籽中的三甲胺少量转移到菜籽油中,大部分存在于菜籽饼中,这主要与三甲胺的结构相关,三甲胺是更易溶于水相的含氮碱^[7],因此只有少量的三甲胺会转移至菜籽油中。值得注意的是,虽然只有三甲胺少量转移至菜籽油中,但由于三甲胺具有较低的气味阈值(0.2 μg/kg)^[8],仍会影响成品菜籽油的风味品质。

2.3.2 三甲胺前体物质的分布与变化规律

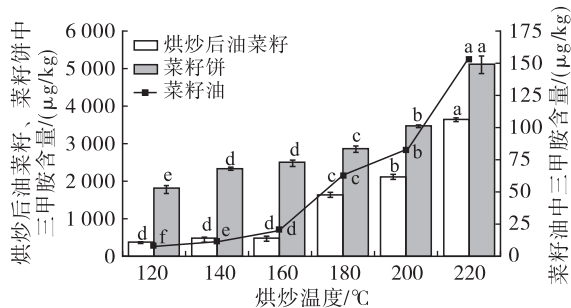
在烘炒温度 220 °C、烘炒时间 10 min 的条件下,考察不同品种油菜籽制油过程中三甲胺前体物质含量的变化情况,结果如表 5 所示。

大量转移至菜籽饼中。

经烘炒处理后,不同品种油菜籽中胆碱含量均呈现上升的趋势,比初始值增加了 52.4% ~ 137.1%。研究表明,胆碱不仅是生成三甲胺的前体物质,也是芥子碱和 GPC 生成三甲胺的中间产物^[5]。因此,随着烘炒时间的延长,油菜籽内部温度逐渐升高,达到芥子碱等各类前体物质的降解温度,而胆碱作为中间产物其含量逐渐上升。3 种不同的基因型中,芥菜型油菜籽中的胆碱变化最为显著,这是由于芥菜型油菜籽中的芥子碱含量较其他 2 种的更低,从而导致其胆碱含量明显上升。经过压榨制油后,胆碱也是少量转移至菜籽油中,大量转

移至菜籽饼中。

烘炒后油菜籽中的甜菜碱含量总体上也有一定程度的上升,这可能是在加热过程中其他途径生成了甜菜碱。例如 Wiedeman 等^[11]发现人体内的甜菜碱可以通过胆碱的不可逆氧化作用产生。与之相似的是,在对一些含有甜菜碱的其他食品进行热处理后也观察到甜菜碱含量的增加。例如,经过油炸和烘烤的沙拉三明治以及在微波炉中烹煮后的燕麦片^[12],其甜菜碱含量在热处理后均呈现明显上升的



注:固定条件为烘炒时间 10 min,烘炒温度 220 °C;同一指标的不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)

Note: The fixed conditions were as follows: roasting time 10 min, roasting temperature 220 °C. Different letters in same index indicate significant difference ($p < 0.05$)

图1 不同烘炒温度和烘炒时间下三甲胺含量的变化

Fig.1 Changes of trimethylamine content under different roasting temperature and roasting time

由图1可知,油菜籽、菜籽油和菜籽饼中三甲胺的含量受烘炒温度和烘炒时间的影响显著 ($p < 0.05$)。对油菜籽进行烘炒后,其三甲胺含量随着烘炒温度的升高先保持平稳随后逐渐增加,在 220 °C 时达到最大,为 3 638.0 μg/kg。烘炒温度 180 °C 时油菜籽中生成的三甲胺含量约是烘炒温度 160 °C 时的 3 倍,这可能是因为当烘炒温度低于 180 °C 时,油菜籽内部温度还没有达到前体物质例如胆碱的降解条件。烘炒温度进一步升高,破坏了油菜籽的细胞壁和细胞膜结构^[13],使得物料温度升高,达到了前体物质的降解温度,三甲胺含量随之增高。与烘炒温度对三甲胺含量的影响相似,油菜籽中三甲胺的含量随着烘炒时间的延长逐步增加,在 20 min 时达到最高值,为 12 807.4 μg/kg。

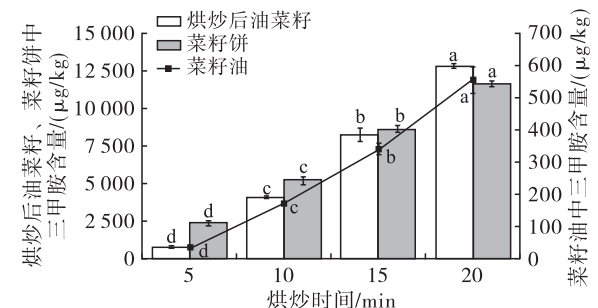
由图1还可知,菜籽油和菜籽饼中的三甲胺含量也随烘炒温度的升高和烘炒时间的延长呈现逐步升高的趋势。在烘炒温度 220 °C 和烘炒时间 20 min 条件下,菜籽油中三甲胺含量达到最高值,为 552.0 μg/kg。菜籽油中三甲胺含量增加的原因可能有两个方面:一方面随着烘炒温度的升高,油菜籽的细胞结构被破坏,压榨出油率增加,三甲胺随油脂溶出的更多;另一方面温度达到前体物质的降解温度,三甲胺生成量也会增加。总体而言,随着烘炒温度的升

趋势。因此,油菜籽中的胆碱也可能在加热后部分转化为甜菜碱,从而导致甜菜碱含量的上升。

2.4 不同烘炒温度和烘炒时间下三甲胺及其前体物质的分布与变化规律

2.4.1 三甲胺的分布与变化规律

由于我国当前广泛种植的油菜籽品种主要为甘蓝型,因此以丰益(上海)研发中心有限公司提供的甘蓝型油菜籽为原料,考察不同烘炒温度和烘炒时间下三甲胺含量的变化情况,结果如图1所示。



高与烘炒时间的延长,油菜籽、菜籽油和菜籽饼中三甲胺含量都呈现增加的趋势。经计算,三甲胺从烘炒后的油菜籽到菜籽油中的转移率在 1.1% ~ 4.2% 之间。

2.4.2 三甲胺前体物质的分布与变化规律

不同烘炒温度和烘炒时间下芥子碱和 GPC 含量的变化如表6所示。不同烘炒温度和烘炒时间下胆碱和甜菜碱含量的变化如表7所示。

由表6可知,油菜籽、菜籽油和菜籽饼中芥子碱和 GPC 的含量受烘炒温度和烘炒时间的影响显著 ($p < 0.05$)。随着烘炒温度的升高,油菜籽和菜籽饼中的芥子碱和 GPC 的含量降低,但菜籽油中的芥子碱和 GPC 含量则整体呈现升高的趋势。菜籽油中芥子碱和 GPC 含量整体升高是由于随着烘炒温度的升高,油菜籽的压榨出油率也逐渐升高,油菜籽中的芥子碱和 GPC 转移至油中的含量升高^[9]。

由表6还可知,油菜籽未经烘炒直接压榨时,就有小部分芥子碱转移至菜籽油中。随着烘炒时间的延长,菜籽油中芥子碱含量呈先升高后降低的趋势,在烘炒 5 min 时达到最大值,为 31.6 mg/kg。这是由于烘炒后的油菜籽出油率比未烘炒的油菜籽出油率高,但油菜籽内部温度未达到前体物质的降解温度,因此菜籽油中芥子碱与 GPC 含量随烘炒时间延

长逐渐升高,而当油菜籽中的芥子碱和 GPC 达到降解温度后其含量逐渐减少,压榨出的菜籽油中的芥子碱和 GPC 含量也随之降低。

表 6 不同烘炒温度和烘炒时间下芥子碱和 GPC 含量的变化

Table 6 Changes of sinapine and GPC contents under different roasting temperature and roasting time

| 烘炒条件 | 芥子碱/(mg/kg) | | | GPC/(mg/kg) | | |
|----------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 |
| 烘炒温度/°C | | | | | | |
| 120 | 10 630.7 ± 11.4 ^{ab} | 4.9 ± 0.3 ^d | 11 285.0 ± 285.6 ^a | 59.6 ± 4.7 ^a | 0.1 ± 0.0 ^c | 88.1 ± 0.3 ^a |
| 140 | 10 706.7 ± 49.3 ^a | 14.9 ± 1.6 ^c | 11 240.4 ± 78.9 ^a | 49.6 ± 1.3 ^b | 0.1 ± 0.0 ^c | 78.1 ± 2.0 ^b |
| 160 | 10 414.2 ± 26.1 ^{bc} | 23.3 ± 0.4 ^b | 11 188.2 ± 7.6 ^a | 49.1 ± 3.6 ^b | 0.2 ± 0.0 ^b | 74.7 ± 1.7 ^{bc} |
| 180 | 10 208.2 ± 128.2 ^{cd} | 33.9 ± 0.8 ^a | 10 654.6 ± 222.5 ^b | 46.9 ± 3.5 ^b | 0.3 ± 0.0 ^a | 70.0 ± 0.9 ^{cd} |
| 200 | 9 699.9 ± 177.8 ^d | 30.7 ± 0.2 ^a | 10 006.0 ± 3.5 ^c | 43.3 ± 1.3 ^b | 0.2 ± 0.0 ^b | 65.0 ± 3.0 ^d |
| 220 | 9 362.2 ± 163.5 ^e | 32.6 ± 2.7 ^a | 9 439.4 ± 314.7 ^d | 27.3 ± 6.3 ^c | 0.2 ± 0.0 ^b | 42.6 ± 3.3 ^e |
| 烘炒时间/min | | | | | | |
| 0 | 10 702.5 ± 16.8 ^a | 1.4 ± 0.0 ^e | 11 327.9 ± 567.8 ^a | 69.7 ± 3.5 ^a | 0.1 ± 0.0 ^b | 100.3 ± 4.2 ^a |
| 5 | 10 604.5 ± 801.4 ^{ab} | 31.6 ± 0.2 ^a | 10 071.8 ± 1 037.0 ^{ab} | 64.8 ± 3.2 ^a | 0.2 ± 0.0 ^a | 97.3 ± 2.4 ^a |
| 10 | 9 362.2 ± 163.5 ^b | 20.3 ± 0.8 ^b | 10 077.7 ± 747.8 ^{ab} | 57.0 ± 4.6 ^{ab} | 0.1 ± 0.0 ^b | 78.8 ± 5.9 ^b |
| 15 | 8 398.1 ± 108.3 ^{cd} | 10.8 ± 1.0 ^c | 8 701.1 ± 49.9 ^b | 50.9 ± 3.1 ^{bc} | 0.1 ± 0.0 ^b | 67.2 ± 1.7 ^c |
| 20 | 7 565.7 ± 66.5 ^d | 7.1 ± 0.3 ^d | 6 964.0 ± 101.7 ^c | 42.8 ± 8.9 ^c | 0.0 ± 0.0 ^c | 56.1 ± 0.8 ^d |

注:固定条件为烘炒时间 10 min,烘炒温度 220 °C;同一处理条件下实验数据有所差异是实验在不同批次下进行所致;同列不同字母表示不同烘炒温度或不同烘炒时间下具有显著差异($p < 0.05$)。下同

Note: The fixed conditions were as follows: roasting time 10 min, roasting temperature 220 °C. The difference of experimental data under the same processing conditions was caused by the experiment carried out in different batches. Different letters in the same column indicate significant differences under different roasting temperature or different roasting time ($p < 0.05$). The same below

表 7 不同烘炒温度和烘炒时间下胆碱和甜菜碱含量的变化

Table 7 Changes of choline and betaine contents under different roasting temperature and roasting time

| 烘炒条件 | 胆碱/(mg/kg) | | | 甜菜碱/(mg/kg) | | |
|----------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 | 烘炒后油菜籽 | 菜籽油 | 菜籽饼 |
| 烘炒温度/°C | | | | | | |
| 120 | 270.3 ± 9.4 ^d | 0.1 ± 0.0 ^f | 357.0 ± 6.5 ^e | 6.0 ± 0.2 ^d | (10.3 ± 2.4) × 10 ^{-3c} | 10.5 ± 1.2 ^e |
| 140 | 273.7 ± 0.6 ^d | 0.3 ± 0.0 ^e | 362.2 ± 3.3 ^e | 6.0 ± 0.4 ^d | (11.3 ± 1.4) × 10 ^{-3bc} | 13.2 ± 0.7 ^d |
| 160 | 303.0 ± 6.7 ^c | 0.5 ± 0.0 ^d | 401.9 ± 2.6 ^d | 6.8 ± 0.3 ^{cd} | (11.8 ± 0.7) × 10 ^{-3bc} | 13.5 ± 1.0 ^d |
| 180 | 311.5 ± 3.4 ^c | 1.0 ± 0.1 ^c | 421.4 ± 1.1 ^c | 6.7 ± 0.1 ^{cd} | (12.8 ± 0.2) × 10 ^{-3bc} | 16.2 ± 1.1 ^{bc} |
| 200 | 355.9 ± 4.2 ^b | 1.1 ± 0.0 ^b | 456.5 ± 0.8 ^b | 7.7 ± 0.9 ^{bc} | (13.7 ± 0.6) × 10 ^{-3ab} | 17.1 ± 0.6 ^{ab} |
| 220 | 457.0 ± 3.8 ^a | 2.1 ± 0.0 ^a | 571.1 ± 23.1 ^a | 8.9 ± 0.6 ^a | (16.2 ± 0.2) × 10 ^{-3a} | 19.7 ± 2.0 ^a |
| 烘炒时间/min | | | | | | |
| 0 | 266.4 ± 8.9 ^e | 0.1 ± 0.0 ^d | 331.1 ± 7.2 ^c | 4.3 ± 0.1 ^e | - | 7.8 ± 0.4 ^c |
| 5 | 312.2 ± 12.6 ^d | 0.7 ± 0.0 ^c | 351.2 ± 34.1 ^c | 5.0 ± 0.3 ^d | (7.6 ± 1.0) × 10 ^{-3c} | 9.0 ± 0.8 ^c |
| 10 | 457.0 ± 3.8 ^e | 0.8 ± 0.1 ^b | 602.5 ± 27.0 ^b | 6.8 ± 0.0 ^c | (9.2 ± 0.8) × 10 ^{-3bc} | 12.1 ± 1.6 ^b |
| 15 | 552.1 ± 12.3 ^b | 0.8 ± 0.0 ^b | 691.3 ± 17.4 ^a | 7.3 ± 0.2 ^b | (10.7 ± 0.9) × 10 ^{-3b} | 13.7 ± 1.6 ^{ab} |
| 20 | 597.3 ± 2.0 ^a | 1.1 ± 0.0 ^a | 680.9 ± 0.0 ^a | 11.0 ± 0.5 ^a | (17.9 ± 0.4) × 10 ^{-3a} | 15.6 ± 1.2 ^a |

由表 7 可知,油菜籽、菜籽油和菜籽饼中胆碱和甜菜碱的含量受烘炒温度和烘炒时间的影响显著($p < 0.05$),烘炒温度越高和烘炒时间越长,其胆碱和甜菜碱含量越高。这是因为芥子碱和 GPC 发生了降解,生成了中间体胆碱,导致胆碱的含量上升;而胆碱部分转化为甜菜碱,导致甜菜碱的含量也上

升。胆碱和甜菜碱主要残留在菜籽饼中,少量转移至菜籽油中,导致菜籽饼中胆碱和甜菜碱含量高于烘炒后油菜籽中的。

综上,烘炒温度的升高和烘炒时间的延长均促使三甲胺含量的增加,芥子碱和 GPC 的含量整体呈降低趋势,而胆碱和甜菜碱作为中间体,其含量整体

呈上升趋势。但是,由于烘炒是热榨菜籽油形成风味的主要加工步骤,而烘炒时间的延长和烘炒温度的升高又会导致三甲胺的生成,风味的形成和三甲胺的生成两者间较难达到均衡。因此,可以考虑在烘炒步骤之前,减少原料油菜籽中前体物质的含量,例如通过前体物质均为水溶性的特点,可以在烘炒前进行前处理以减少前体物质的含量。除此之外,因为芥菜型油菜籽制备的菜籽油中三甲胺含量较少,也可以优先考虑使用芥菜型油菜籽作为原料。

3 结论

3种不同基因型油菜籽中,三甲胺前体物质芥子碱、GPC、甜菜碱和胆碱的含量存在显著性差异;经过烘炒后,白菜型油菜籽制备的菜籽油中三甲胺含量最高,芥菜型油菜籽制备的菜籽油中三甲胺含量最低;在烘炒处理后,芥子碱和GPC含量均降低,而中间体胆碱和甜菜碱含量总体均上升;油菜籽经过烘炒后,三甲胺及其前体物质少量转移至菜籽油中,大量残留在菜籽饼中;同一油菜籽品种(甘蓝型油菜籽)随着烘炒温度的升高和烘炒时间的延长,三甲胺含量逐渐升高,在220℃下烘炒20min时,菜籽油中三甲胺含量达到最高值,为552.0 μg/kg,随着烘炒温度的升高和烘炒时间的延长,前体物质芥子碱和GPC含量逐渐降低,而胆碱和甜菜碱含量逐渐上升。综上,在热榨菜籽油加工过程中,首先可优先选用产生三甲胺含量较少的芥菜型油菜籽为原料;其次加工时合理控制烘炒温度和烘炒时间;最后可利用前体物质水溶性的特点,对原料进行前处理以减少加工过程中前体物质的含量。

参考文献:

- [1] CHEW S C. Cold - pressed rapeseed (*Brassica napus*) oil: Chemistry and functionality [J/OL]. *Food Res Int*, 2020, 131: 108997 [2024 - 02 - 02]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108997>.
- [2] LYKOMITROS D, FOGLIANO V, C APUANO E. Flavor of roasted peanuts (*Arachis hypogaea*) - Part I: Effect of raw material and processing technology on flavor, color and fatty acid composition of peanuts [J]. *Food Res Int*, 2016, 89: 860 - 869.
- [3] ZHANG Y, ZHEN C, ZHAO B, et al. Comparative characterization of key odorants and aroma profiles of fragrant rapeseed oil under different roasting conditions [J/OL]. *Food Res Int*, 2023, 163: 112195 [2024 - 02 - 02]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112195>.
- [4] MATHEIS K, GRANVOGL M. Unraveling of the fishy off - flavor in steam - treated rapeseed oil using the sensomics concept [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(5): 1484 - 1494.
- [5] XIONG X J, DING C X, SHI H M, et al. Precursors and formation pathways of trimethylamine in the processing of fragrant rapeseed oils [J]. *ACS Food Sci Technol*, 2023, 3(11): 1957 - 1964.
- [6] CLAUSEN S, LARSEN L M, PLÖGER A, et al. Aromatic choline esters in rapeseed [M]//SORENSEN H. *Chemistry, agricultural and food science*. [s. n.]: Martinus Nijhoff Publishers, 1985: 61 - 72.
- [7] 曹方方, 石敬华, 解鑫, 等. 顶空 - 气相色谱法测定海水中三甲胺的含量 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2023, 59(11): 1327 - 1331.
- [8] LEONARDOS G, KENDALL D, BARNARD N. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals [J]. *J Air Pollut Control Assoc*, 1969, 19(2): 91 - 95.
- [9] 钮琰星. 菜粕芥子碱降解及其作用机理研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [10] QIAO H, CLASSEN H L. Nutritional and physiological effects of rapeseed meal sinapine in broiler chickens and its metabolism in the digestive tract [J]. *J Sci Food Agric*, 2003, 83(14): 1430 - 1438.
- [11] WIEDEMAN A, BARR S, GREEN T, et al. Dietary choline intake: Current state of knowledge across the life cycle [J/OL]. *Nutrients*, 2018, 10(10): 1513 [2024 - 02 - 02]. <https://doi.org/10.3390/nu10101513>.
- [12] FILIPČEV B, KOJIĆ J, KRULJ J, et al. Betaine in cereal grains and grain - based products [J/OL]. *Foods*, 2018, 7(4): 49 [2024 - 02 - 02]. <https://doi.org/10.3390/foods7040049>.
- [13] 张苗. 微波预处理对油菜籽及其加工产品中主要芥子酸衍生物和抗氧化活性的影响 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.