油脂加工

DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003－7969.240661

原位酶解制备双低浓香菜籽油工艺研究

曹平净,隋佳秀,张　浩,孙尚德,刘玉兰

(河南工业大学 粮油食品学院,郑州 450001)

摘要:旨在为高品质浓香菜籽油制备技术的发展提供参考,以双低油菜籽为研究对象,探究了粉碎度、水分含量和蔗糖酶酶解处理对油菜籽焙炒前后风味前体物质(蔗糖、葡萄糖、果糖和游离氨基酸)及浓香菜籽油风味的影响,同时研究了酶解处理对浓香菜籽油活性营养成分和品质(酸值、过氧化值、多环芳烃)的影响。结果表明:不同粉碎度油菜籽制取的浓香菜籽油挥发性风味物质含量远低于整籽制取的浓香菜籽油,且前者菜青味明显、坚果味寡淡;浓香菜籽油中挥发性风味物质含量总体随油菜籽水分含量的增加而显著增加;油菜籽整籽通过浸泡吸收蔗糖酶酶液(原位酶解)和油菜籽通过粉碎喷洒酶液(粉碎酶解)后干法酶解 1.0 h,油菜籽中还原糖(葡萄糖+果糖)含量分别提升 14.6 倍和 4.8 倍;原位酶解和粉碎酶解油菜籽经 150.0 ℃焙炒 30.0 min 后,还原糖均未检出,且游离氨基酸损失率均超过 50.0%,但原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油中挥发性风味物质含量(278.04 mg/kg)显著高于粉碎酶解油菜籽(95.63 mg/kg)以及未处理油菜籽直接经 170.0 ℃焙炒 30.0 min(151.94 mg/kg)后制取的浓香菜籽油,且具有浓郁的焙烤味和坚果味;原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油生育酚、植物甾醇和总酚含量分别较未处理油菜籽制取的浓香菜籽油提高了 18.7%、20.7%和 16.4%,酸值和过氧化值均远低于国标限值且未检出多环芳烃。综上,蔗糖酶原位酶解能够在降低油菜籽焙炒温度的同时,显著提高浓香菜籽油的焙烤和坚果风味品质及营养物质含量。

关键词:浓香菜籽油;水分含量;蔗糖酶;酶解处理;挥发性风味物质

中图分类号: TS224.2;TS201.4　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1003－7969(2025)12－0015－08

Process of preparing fragrant rapeseed oil with low erucic acid and low glucosinolate by in－situ enzymatic hydrolysis

CAO Pingjing, SUI Jiaxiu, ZHANG Hao, SUN Shangde, LIU Yulan

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With the aim of providing insights for developing high－quality fragrant rapeseed oil production techniques, the effects of particle size, moisture content, and sucrose enzymatic treatment on flavor precursors (sucrose, glucose, fructose, and free amino acids) in rapeseed before/after roasting and the flavor quality of fragrant rapeseed oil were investigated using rapeseed with low erucic acid and low glucosinolate content as the research material. In addition, the impacts of enzymatic hydrolysis treatment on the active nutritional components and quality (acid value, peroxide value, and polycyclic aromatic hydrocarbons) of fragrant rapeseed oil were studied. The results revealed that the volatile flavor compounds contents in fragrant rapeseed oil produced from crushed seeds of different particle sizes were significantly lower than that produced from whole seeds, and the former exhibited a distinct grassy flavor and weak nutty flavor. The volatile flavor compounds content in fragrant rapeseed oil increased remarkably overall with higher moisture content in rapeseed. After dry enzymatic hydrolysis for 1.0 h following either whole－seed

收稿日期:2024－11－25;**修回日期:**2025－08－12

基金项目:“十四五”国家重点研发计划项目(2021YFD210030205)

作者简介:曹平净(1999),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学与精深加工技术(E-mail)17839009717@163.com。

通信作者:张　浩,讲师,博士(E-mail)hao.zhang1990@haut.edu.cn。

soaking (in - situ enzymolysis) or crushed - seed enzyme spraying (crushing enzymolysis), the reducing sugar (glucose + fructose) content in rapeseed increased by 14.6 - fold and 4.8 - fold, respectively. No reducing sugars were detected after roasting at 150.0 ℃ for 30.0 min for both enzyme - treated rapeseeds, with free amino acids loss rates exceeding 50.0%. Nevertheless, the volatile flavor compounds content in fragrant rapeseed oil from in - situ enzymolysis (278.04 mg/kg) was significantly higher than that from crushing enzymolysis (95.63 mg/kg) and untreated seeds roasted at 170.0 ℃ for 30.0 min (151.94 mg/kg), while exhibiting rich roasted and nutty flavors. The contents of tocopherols, phytosterols, and total phenols in the fragrant rapeseed oil produced via in - situ enzymolysis increased by 18.7%, 20.7% and 16.4%, respectively compared to oil from untreated seeds, and the acid value and peroxide value of the oil were far below the national standard limits, and no polycyclic aromatic hydrocarbons were detected. In conclusion, sucrose in - situ enzymolysis can significantly enhance the roasted/nutty flavor quality and nutrient content of fragrant rapeseed oil while concurrently reducing the required roasting temperature.

Key words: fragrant rapeseed oil; moisture content; sucrase; enzymatic hydrolysis; volatile flavor compound

双低油菜籽是指其菜籽油的脂肪酸组成中芥酸含量不大于 3.0%、饼粕中硫苷含量不大于 35.0 μmol/g 的油菜籽(根据 GB/T 11762—2006 规定)。由双低油菜籽制备的浓香菜籽油具有独特浓郁的香味和丰富的营养物质,深受消费者喜爱,是我国主要的食用油之一。双低菜籽油含有丰富的植物甾醇、多酚等天然活性成分,这些成分具有降胆固醇、抗肿瘤、清除自由基等生物活性[1]。

双低浓香菜籽油的香气主要由油菜籽原料中风味前体物质在炒籽过程中通过美拉德反应、脂质氧化、硫苷降解等途径产生[2]。其中,美拉德反应主要生成吡嗪、呋喃、吡咯、噻唑等杂环化合物,对菜籽油的焙烤香、焦糖香有突出贡献[3]。脂质氧化产生的挥发性物质如醛、酮、醇、酸、酯、烃等,对油脂味、青草味等风味有重要贡献[4]。硫苷降解有两种途径:一种是酶解,即在制油过程中油菜籽被破碎后,含有的内源性硫苷在黑芥子酶作用下产生腈类、硫氰类化合物和异硫氰化物等,赋予菜籽油辛辣的刺激性气味[5];另一种是热降解,生成二甲基硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、4 - 异硫氰基 - 1 - 丁烯和 1 - 异硫氰基 - 丁烷等含硫芳香化合物,赋予菜籽油特有的辛辣香、硫香、卷心菜香[6]。由于高温焙炒会使黑芥子酶失活,故油菜籽中的硫苷降解途径主要为热降解[7]。

目前,国内浓香菜籽油的焙炒温度一般在 150 ~ 200 ℃[8],然而过高的温度会导致维生素 E、植物甾醇、多酚等天然活性物质损失,同时还可能产生多环芳烃、杂环胺等风险因子[9],降低菜籽油的营养和安全品质。通过生物酶处理油料中的内源性物质释放活性风味前体物质,已被证实能够有效促进美拉德反应的进行,从而赋予油脂浓郁的风味[10-12]。然而,目前通过酶解生香工艺制备浓香油脂,均是利用油粕和外源性还原糖等前体物质在酶液中进行酶解和加热处理产生挥发性风味物质[12-14],这种方式步骤烦琐、操作复杂。鉴于油菜籽中含有较高含量的蔗糖(2.3 g/100 g)[15],本研究尝试利用蔗糖酶直接处理双低油菜籽原料,探究生物酶处理对浓香菜籽油风味和营养品质的影响,以期在降低油菜籽焙炒温度的同时提高浓香菜籽油风味和营养品质,为高品质双低浓香菜籽油制备技术的发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

双低油菜籽(水分含量 7%),国内某菜籽油加工企业提供。α - 、γ - 、β - 、δ - 生育酚标准品,北京三区生物技术有限公司;菜籽甾醇(纯度 98%)、β - 谷甾醇(纯度 95%)、豆甾醇(纯度 95%)、菜油甾醇(纯度 95.5%)、氨基酸标准品,美国 Sigma - Aldrich 公司;C7 ~ C40 饱和烷烃混标、果糖标准品、葡萄糖标准品、蔗糖标准品、亚铁氰化钾、硫酸锌、没食子酸(纯度≥99%),上海阿拉丁生化科技有限公司;4 - 壬醇(纯度 95%)、甲酸(纯度 >99%)、甲酸铵、乙腈、正己烷、异丙醇,均为色谱纯,上海麦克林生化科技公司;蔗糖酶(酶活 15 万 U/g),夏盛生物科技有限公司。

ECLASSICAL - T3200 高效液相色谱仪,大连依利特分析仪器有限公司;THZ - 100 恒温培养摇床,上海一恒科学仪器有限公司;CHT210R 大容量高速台式冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公

司;岛津 Nexis GC－2030 气相色谱仪,日本株式会社岛津制作所。

1.2　实验方法

1.2.1　不同油菜籽样品的制备

不同粉碎度油菜籽制备:将 1.75 mm 油菜籽原料粉碎后分别过 0.85 mm(20 目)、0.60 mm(28 目)、0.50 mm(32 目)、0.355 mm(40 目)、0.25 mm(60 目)筛得到粉碎度分别为 0.60～0.85 mm、0.50～0.60 mm、0.355～0.50 mm、0.25～0.355 mm 和小于 0.25 mm 的油菜籽样品。

不同水分含量油菜籽制备:将水分含量为 7%的油菜籽原料在 55.0 ℃水中分别浸泡 5.0、15.0、30.0 min,取出沥干后,得到水分含量分别为 18%、27%、32%的油菜籽样品。

粉碎酶解油菜籽制备:取粉碎度为 0.50～0.60 mm 的油菜籽原料,用喷壶将蔗糖酶酶液(蔗糖酶溶于 pH 4.5 的磷酸盐缓冲液中,其中蔗糖酶用量为原料质量的 1.0%,缓冲液体积为原料质量的 25.0%)均匀喷洒于原料上,混合均匀后,盛装于密封托盘中,置于 55.0 ℃烘箱中酶解 1.0 h,得到粉碎酶解油菜籽样品。

原位酶解油菜籽制备:利用蔗糖酶酶液(pH 4.5、质量分数为 0.5%的蔗糖酶水溶液,蔗糖酶水溶液体积与原料质量比为 1∶1)在 55.0 ℃下对油菜籽整籽浸泡 30 min 后,取出油菜籽沥干酶液,盛装于密封托盘中,置于 55.0 ℃烘箱酶解 1.0 h,得到原位酶解油菜籽样品。

未加酶处理油菜籽制备:除不添加蔗糖酶外,其余操作与制备条件与原位酶解油菜籽制备工艺均一致。

1.2.2　浓香菜籽油的制备

焙炒:将油菜籽置于炒籽锅中焙炒,其中不同水分含量油菜籽和不同粉碎度油菜籽样品于 170.0 ℃焙炒 30.0 min,而原位酶解油菜籽、粉碎酶解油菜籽和未加酶处理油菜籽样品于 150.0 ℃ 焙炒 30.0 min。

制油:将焙炒后的油菜籽在 30.0～50.0 ℃下压榨取油,经沉降过滤和冷却过滤后,得到浓香菜籽油。

1.2.3　浓香菜籽油风味分析

1.2.3.1　挥发性风味物质定量测定

参照 Zhou 等[16]的方法采用溶剂辅助蒸发装置(SAFE)对浓香菜籽油的挥发性成分进行萃取。萃取液用韦氏浓缩管浓缩至 5.0 mL,再氮吹浓缩至 1.5 mL,过 0.22 μm PTFE 滤膜后,参照师瑞[17]的方法采用气相色谱/三重四极杆质谱(GC－MS/MS)检测挥发性物质含量。GC 条件:HP－5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为氦气(纯度≥99.999%);流速 1.8 mL/min;柱升温程序为初始温度 40.0 ℃,保持 5.0 min,以 3.0 ℃/min 升温至 130.0 ℃,保持 5.0 min,然后以 10.0 ℃/min 升温至 250.0 ℃,保持 5.0 min。MS 条件:离子源温度 230.0 ℃;进样口温度 250.0 ℃;辅助加热器温度 260.0 ℃;传输线温度 280.0 ℃;四极杆温度 150.0 ℃;全扫描电子轰击(70 eV)模式,扫描速度 2.0 Scan/s,扫描范围(*m/z*)33～400。

1.2.3.2　感官评价

由经过半年以上香气描述训练的感官小组成员(5 男 5 女)对浓香菜籽油进行自由描述分析,并通过文献调研及小组讨论确定感官评价词,最终确定坚果味、油脂味、焦糖味、辛辣味、焙烤味、焦煳味、菜青味为浓香菜籽油香气描述词。分别称取 10.0 g 油样到品油杯中(样品添加量不超过杯体积的 1/3),贴上标签编号(每个品尝杯上应标有由数字、字母或数字与字母组合的随机代码,标记代码的记号笔或标签为无味材料),用玻璃盖密封后,置于 35.0 ℃水浴锅加热 10.0 min 后,由感官评价小组成员对样品进行评价,每种气味描述词评分为 0～10 分,结果取 10 人的平均值。

1.2.4　油菜籽中可溶性糖含量的测定

1.2.4.1　样品前处理

将油菜籽用研钵研磨后,准确称取 2.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 20.0 mL 石油醚重复脱脂 3 次,所得固相氮吹去除残留的石油醚后,加入 20.0 mL 体积分数 50.0%的乙醇溶液萃取 1 h 后在 4 000 r/min 下离心 10.0 min,取上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜待液相色谱分析。

1.2.4.2　液相色谱条件

Prevail Carbohydrate ES 色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm);流动相 A 为色谱级乙腈;流动相 B 为纯水;梯度洗脱程序为 0.0～5.0 min 85% A,5.0～20.0 min 85%～70% A,20.0～25.0 min 70%～60% A,25.0～30.0 min 60%～50% A,30.0～35.0 min 50%～85% A,35.0～40.0 min 85% A;流速 1.0 mL/min;柱温箱温度 35.0 ℃;进样量 10.0 μL。

1.2.4.3　定性定量方法

以标准品的保留时间定性,外标法定量。

1.2.5　油菜籽中游离氨基酸的测定

1.2.5.1　样品前处理

按照 1.2.4.1 的方法,准确称取 0.2 g 研磨后的油菜籽,用 10.0 mL 石油醚脱脂后,向所得固相中加入 10.0 mL 含 0.5%(体积分数)苯酚的 0.1 mol/L HCl 溶液,500 W 超声提取 30.0 min 后,4 000 r/min 下离心 15.0 min,取上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜

后待液相色谱－质谱分析。

1.2.5.2 液相色谱－质谱条件

液相色谱条件：Poroshell 120 HILIC－Z 色谱柱（2.1 mm×150 mm×2.7 μm）；流动相 A 为 10% 甲酸铵溶液（200.0 mmol/L，pH 3.0）－90% 乙腈溶液，流动相 B 为 10% 甲酸铵溶液（200.0 mmol/L、pH 3.0）－90% 水溶液；梯度洗脱程序为 0.0～10.0 min 100% A，10.0～12.0 min 100%～70% A；12.0～13.0 min 70%～100% A，13.0～18.0 min 100% A；流速 0.6 mL/min；柱温箱温度 30.0 ℃；进样量 4.0 μL。质谱条件：电喷雾电离，正离子模式（ESI＋）；电喷雾电压 3.8 kV；鞘气和干燥气流速分别为 12 L/min 和 15 L/min；其余具体参数见表 1。

表 1 氨基酸质谱分析参数

Table 1 Parameters for mass spectrometry analysis of amino acid

氨基酸	母离子（*m/z*）	子离子（*m/z*）	驻留时间/s	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
甘氨酸（Gly）	76.00	30.10	0.015	20	6
丙氨酸（Ala）	89.90	44.00	0.015	20	8
丝氨酸（Ser）	106.10	60.10	0.015	20	9
脯氨酸（Pro）	115.90	70.00	0.015	23	17
缬氨酸（Val）	117.90	72.10	0.015	22	9
苏氨酸（Thr）	120.00	74.10	0.015	20	9
亮氨酸（Leu）	131.90	86.10	0.015	18	9
异亮氨酸（Ile）	131.90	86.10	0.015	18	9
天冬氨酸（Asp）	133.80	74.00	0.015	18	12
赖氨酸（Lys）	147.00	84.00	0.015	20	15
谷氨酸（Glu）	147.90	84.00	0.015	20	15
蛋氨酸（Met）	149.80	104.00	0.015	18	10
组氨酸（His）	155.90	110.00	0.015	23	13
苯丙氨酸（Phe）	165.90	120.00	0.015	22	13
精氨酸（Arg）	174.98	70.00	0.015	28	20
酪氨酸（Tyr）	181.90	136.00	0.015	21	13

1.2.5.3 定性定量方法

以母离子、子离子及标准品保留时间综合定性，以外标法定量。

1.2.6 浓香菜籽油中活性营养成分含量测定

按照 GB/T 26635—2011 测定油样生育酚含量，按照 GB/T 25223—2010 测定油样中植物甾醇含量，参考邓龙[18]的方法测定总酚含量。

1.2.7 浓香菜籽油酸值、过氧化值和多环芳烃测定

按照 GB 5009.229—2023 测定油样酸值，按照 GB 5009.227—2016 测定油样过氧化值，按照 GB 5009.265—2021 对油样中多环芳烃进行测定。

1.2.8 数据统计分析

使用 Excel 2010、GraphPad Prism 8、Origin 2021、IBM SPSS Statistics 24 软件进行数据处理分析及作图。测定数据均以 3 次平行实验的“平均值±标准差”表示。

2 结果与讨论

2.1 粉碎度和水分含量对浓香菜籽油风味的影响

2.1.1 粉碎度的影响

不同粉碎度油菜籽制取的浓香菜籽油的挥发性风味物质含量及感官评价结果如图 1 所示。

由图 1a 可知，不同粉碎度油菜籽制取的浓香菜籽油，其挥发性风味物质含量均低于未粉碎油菜籽制取的浓香菜籽油的。由图 1b 可知，随着油菜籽粉碎度的提高，浓香菜籽油的坚果味、焙烤味、辛辣味等有益风味显著降低，不良风味菜青味显著增强，这与其醛类物质含量变化有关。醛类化合物是菜籽油菜青味的主要来源之一[4]。本研究中，粉碎油菜籽制取的浓香菜籽油中醛类物质占比远高于未粉碎油菜籽制取的浓香菜籽油的（图 1a），因此前者的菜青味远高于后者。

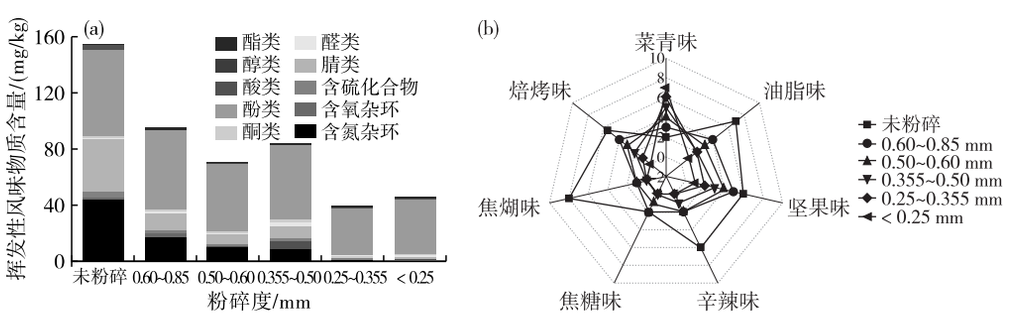

图 1 不同粉碎度油菜籽制取的浓香菜籽油挥发性风味物质含量（a）和感官评价结果（b）

Fig. 1 Volatile flavor compounds content (a) and sensory evaluation results (b) of fragrant rapeseed oils produced from rapeseed with different particle sizes

不同粉碎度油菜籽焙炒前后风味前体物质游离氨基酸和可溶性糖含量的变化见表 2。

由表 2 可知，焙炒前，不同粉碎度油菜籽的游离氨基酸含量和还原糖含量（葡萄糖和果糖）分别为 680.0～773.4 mg/100 g 和 281.9～367.4 mg/100 g。不同粉碎度油菜籽的游离氨基酸和还原糖含量存在

差异,这可能是因为油菜籽壳与仁的破碎程度不同,过筛分级时不同粉碎度样品中壳与仁比例不同造成的。经过 170.0 ℃焙炒 30.0 min 后,未粉碎油菜籽和不同粉碎度油菜籽中游离氨基酸含量均降低 40.2% 及以上,而所有焙炒后的油菜籽中均未检出果糖和葡萄糖,说明无论是未粉碎油菜籽还是不同粉碎度的油菜籽,焙炒过程中均发生了显著的美拉德反应。然而,不同粉碎度的油菜籽制取的浓香菜籽油中美拉德反应产生的含氮杂环类等挥发性风味物质含量远低于未粉碎油菜籽制取的浓香菜籽油的(图 1a),可能是油菜籽破碎后,在焙炒过程中其挥发性风味物质大量挥发导致的。因此,粉碎处理不利于焙炒过程中挥发性风味物质在油脂中的积累,不适合制备浓香菜籽油。

表 2　不同粉碎度油菜籽焙炒前后蔗糖、葡萄糖、果糖和游离氨基酸含量

Table 2　Contents of sucrose, glucose, fructose and free amino acid in rapeseed with different particle sizes before and after roasting

粉碎度/mm	焙炒前/(mg/100 g)				焙炒后/(mg/100 g)			
	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸
未粉碎	4 221.7 ± 103.1^{d}	196.5 ± 9.1^{bc}	85.4 ± 10.4^{c}	680.0 ± 23.5^{c}	3 247.0 ± 77.8^{d}	0	0	361.8 ± 2.4^{bc}
0.60 ~ 0.85	4 433.7 ± 74.2^{b}	192.2 ± 10.8^{bc}	116.4 ± 6.6^{ab}	710.8 ± 48.9^{bc}	3 217.0 ± 63.6^{d}	0	0	332.3 ± 27.8^{c}
0.50 ~ 0.60	4 895.2 ± 96.6^{a}	205.2 ± 10.9^{b}	111.2 ± 4.1^{bc}	711.3 ± 44.1^{bc}	4 095.9 ± 39.4^{a}	0	0	338.2 ± 20.9^{c}
0.355 ~ 0.50	4 378.3 ± 93.4^{bc}	179.7 ± 8.1^{c}	144.2 ± 21.8^{a}	711.6 ± 8.9^{bc}	3 108.2 ± 25.3^{e}	0	0	337.8 ± 10.4^{c}
0.25 ~ 0.355	4 137.5 ± 31.6^{d}	184.3 ± 6.6^{c}	101.7 ± 26.8^{c}	740.3 ± 26.1^{ab}	3 579.0 ± 59.0^{b}	0	0	442.7 ± 17.2^{a}
<0.25	4 233.4 ± 78.3^{cd}	258.6 ± 9.6^{a}	108.9 ± 10.1^{bc}	773.4 ± 5.2^{a}	3 266.1 ± 37.6^{c}	0	0	384.5 ± 40.3^{b}

注:同列不同字母表示具有差异显著(p <0.05)。下表同

Note: Different letters in the same column indicate significant difference (p <0.05). The same as in the table below

2.1.2　水分含量的影响

不同水分含量油菜籽制取的浓香菜籽油的挥发性风味物质含量和感官评价结果如图 2 所示。

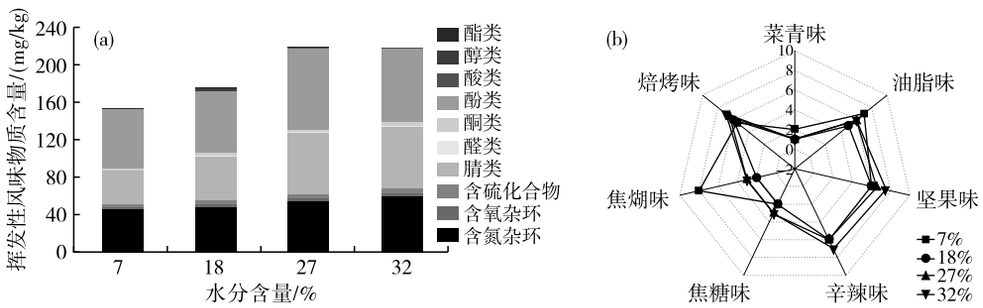

图 2　不同水分含量油菜籽制取的浓香菜籽油挥发性风味物质含量(a)和感官评价结果(b)

Fig. 2　Volatile flavor compounds content (a) and sensory evaluation results (b) of fragrant rapeseed oils produced from rapeseed with different moisture contents

由图 2a 可知,浸泡处理油菜籽制取的浓香菜籽油中挥发性风味物质含量均显著高于未处理油菜籽(水分含量 7%)制取的浓香菜籽油的,且其含氮杂环、含氧杂环、含硫化合物等的含量均高于未处理油菜籽制取的浓香菜籽油的,与感官评价(图 2b)结果一致,即经浸泡油菜籽制取的浓香菜籽油具有更加浓郁的坚果味、焙烤味和焦糖味。这可能是由于水分含量越高,油菜籽升温至 100 ℃以上所需的时间越长,高水分含量油菜籽维持较高水分活度的时间越长,更有利于美拉德反应中级产物等风味物质的产生。而未处理油菜籽制取的浓香菜籽油的焦煳味较重,给人带来不愉悦的气味,其原因可能是油菜籽原料水分含量较低,升温较快,水分快速蒸发以至于物料维持高温的时间长,容易导致焦煳味的产生。

不同水分含量油菜籽焙炒前后游离氨基酸和可溶性糖含量变化如表 3 所示。

由表 3 可知,焙炒前,水分含量 7%、18%、27%、32% 的油菜籽,其游离氨基酸含量分别为 676.3、694.8、716.5 mg/100 g 和 805.3 mg/100 g,表明随着水分含量的增加油菜籽中游离氨基酸的含量有所增加,可能是浸泡过程中油菜籽中的内源蛋白酶对蛋白质进行水解导致的。焙炒后,不同水分含量油菜籽的游离氨基酸含量降低 40.5% 及以上,说明焙炒过程中油菜籽中的大量游离氨基酸参与美拉德反应。

由表 3 可知,油菜籽直接浸泡处理能够提高其

葡萄糖和果糖的含量,降低其蔗糖含量。水分含量27%的油菜籽中葡萄糖和果糖含量最高,分别为429.8 mg/100 g和305.2 mg/100 g,蔗糖含量则较低,为3 533.0 mg/100 g,说明油菜籽在浸泡过程中,其内源酶会部分水解蔗糖生成葡萄糖和果糖。焙炒后,不同水分含量的油菜籽中葡萄糖和果糖均完全参与反应,表明水分含量高的油菜籽中参与美拉德反应的还原糖含量高,这也可能是由其制得的浓香菜籽油中挥发性风味物质含量高于由未浸泡处理制取的浓香菜籽油(图2a)的原因之一。

综上,粉碎处理会导致油菜籽焙炒过程中风味损失,而油菜籽水分含量的提高会增强浓香菜籽油风味。

表3 不同水分含量油菜籽焙炒前后蔗糖、葡萄糖、果糖和游离氨基酸含量

Table 3 Contents of sucrose, glucose, fructose and free amino acid of rapeseed with different moisture contents before and after roasting

水分	焙炒前/(mg/100 g)				焙炒后/(mg/100 g)			
含量/%	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸
7	4 097.1±53.3^{a}	186.4±9.1^{d}	88.0±11.1^{b}	676.3±23.5^{b}	3 206.8±63.0^{c}	0	0	361.8±2.4^{b}
18	4 024.4±54.1^{b}	271.2±12.4^{c}	127.0±27.3^{b}	694.8±38.8^{b}	3 529.4±45.2^{b}	0	0	398.5±24.2^{a}
27	3 533.0±28.3^{c}	429.8±46.4^{a}	305.2±30.9^{a}	716.5±39.5^{b}	3 526.9±74.4^{b}	0	0	426.4±25.2^{a}
32	3 480.8±114.6^{c}	346.5±14.8^{b}	271.1±15.5^{a}	805.3±75.7^{a}	3 683.5±56.8^{a}	0	0	399.8±25.5^{a}

2.2 酶解方式对浓香菜籽油风味、活性营养成分及品质的影响

2.2.1 对风味的影响

为探究油菜籽的酶解方式对浓香菜籽油风味品质的影响,对未处理油菜籽、未加酶处理油菜籽、粉碎酶解油菜籽和原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油挥发性风味物质含量进行分析,结果如图3所示。

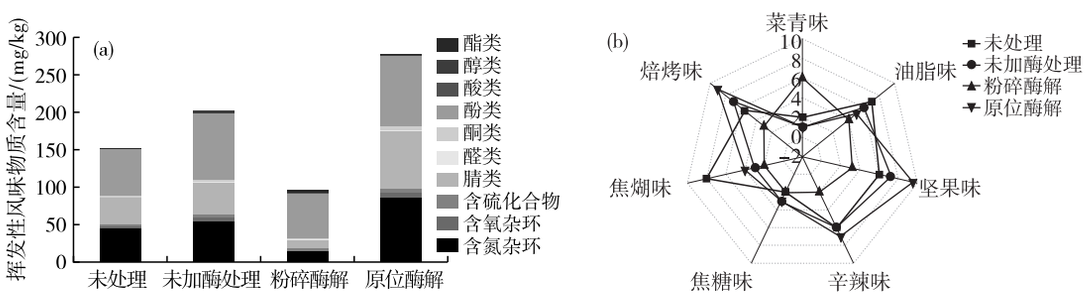

图3 油菜籽酶解方式对浓香菜籽油挥发性风味物质含量(a)和感官评价结果(b)的影响

Fig. 3 Effect of enzymatic hydrolysis methods of rapeseed on volatile flavor compounds of fragrant rapeseed oil (a) and sensory evaluation result(b)

由图3a可知,原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油中含氮杂环、含氧杂环、含硫化合物和腈类等物质含量显著高于其他3种浓香菜籽油的,且其总挥发性风味物质含量最高(278.04 mg/kg),分别是未处理油菜籽(151.94 mg/kg)、未加酶处理油菜籽(198.60 mg/kg)和粉碎酶解油菜籽(95.63 mg/kg)制取的浓香菜籽油风味物质含量的1.8、1.4倍和2.9倍,说明原位酶解能够显著增加浓香菜籽油中挥发性风味物质含量。

由图3b可知,原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油的坚果味和焙烤味显著高于其余3种浓香菜籽油的,这与浓香菜籽油挥发性风味物质结果一致,表明原位酶解能够在降低油菜籽焙炒温度的同时显著强化浓香菜籽油的有益风味。而对于粉碎酶解油菜籽制取的浓香菜籽油,其坚果味和焙烤味感官评分最低,不良风味菜青味突出,这与其在4种浓香菜籽油中醛类物质含量占比最高(图3a)的结果一致。

不同酶解方式油菜籽焙炒前后的游离氨基酸和可溶性糖含量变化如表4所示。

由表4可知,焙炒前,原位酶解油菜籽游离氨基酸含量分别是未处理油菜籽、未加酶处理油菜籽和粉碎酶解油菜籽游离氨基酸含量的1.4、1.3倍和1.1倍,表明油菜籽在酶解过程中,其自身含有的蛋白酶对蛋白质进行了一定程度的水解。经蔗糖酶原位酶解后,油菜籽中蔗糖含量降低了92.0%,而还原糖(葡萄糖+果糖)含量则分别是未处理油菜籽、未加酶处理油菜籽和粉碎酶解油菜籽中还原糖含量的15.6、7.2倍和2.7倍,说明蔗糖酶能够有效将蔗

糖水解为美拉德反应活性更强的葡萄糖和果糖，进而提高油菜籽焙炒过程中美拉德反应速率。此外，粉碎酶解过程中，油菜籽中蔗糖也显著水解转化为葡萄糖和果糖（还原糖含量较未处理提升了 4.8 倍），但转化效率远低于原位酶解（还原糖含量较未处理提升了 14.6 倍）。焙炒后，4 种油菜籽中均未检出葡萄糖和果糖，且游离氨基酸损失率均不低于 41.4%（粉碎酶解为 54.7%，原位酶解为 52.0%），说明焙炒过程中酶解油菜籽参与美拉德反应的还原糖含量远高于未酶解油菜籽的，证明了原位酶解能够通过水解释放美拉德反应底物增加油菜籽焙炒过程中产生的挥发性风味物质的含量。值得一提的是，酶解油菜籽经焙炒后蔗糖含量显著增加，这可能是由于焙炒过程中多聚糖持续水解，使蔗糖的含量显著增加[19]。

表 4　不同酶解方式油菜籽焙炒前后蔗糖、葡萄糖、果糖和游离氨基酸含量

Table 4　Contents of sucrose, glucose, fructose and free amino acid of rapeseed treated by different enzymatic hydrolysis methods before and after roasting　　**mg/100 g**

酶解方式	焙炒前				焙炒后			
	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸	蔗糖	葡萄糖	果糖	游离氨基酸
未处理	4 018.0 ± 121.8^{a}	183.8 ± 22.1^{d}	102.2 ± 7.5^{d}	651.4 ± 56.9^{b}	3 058.1 ± 73.7^{b}	0	0	308.5 ± 11.3^{c}
未加酶处理	3 480.8 ± 34.6^{b}	346.7 ± 14.8^{c}	271.1 ± 15.5^{c}	686.5 ± 39.5^{b}	3 626.9 ± 94.4^{a}	0	0	402.4 ± 25.2^{a}
粉碎酶解	1 780.1 ± 23.5^{c}	762.5 ± 30.5^{b}	889.3 ± 129.5^{b}	824.3 ± 46.2^{a}	2 030.9 ± 91.6^{c}	0	0	373.7 ± 19.9^{b}
原位酶解	319.8 ± 10.6^{d}	2 047.9 ± 49.5^{a}	2 406.2 ± 90.1^{a}	889.9 ± 81.4^{a}	2 902.1 ± 131.8^{b}	0	0	427.1 ± 42.1^{a}

2.2.2　对活性营养成分的影响

对不同酶解方式处理的油菜籽制取的浓香菜籽油的活性营养成分进行分析，并与未处理油菜籽直接低温压榨（25 ~ 30 ℃）制取的低温压榨菜籽油进行对比，结果如表 5 所示。

由表 5 可看出，原位酶解油菜籽制取的浓香菜籽油中生育酚、植物甾醇、总酚含量分别较未处理油菜籽制取的浓香菜籽油提高了 18.7%、20.7% 和 16.4%，这可能是由于原位酶解油菜籽的焙炒温度较低，避免了菜籽油中部分营养物质在更高温度下发生损失。从总酚含量看，榨油前对油菜籽进行焙炒处理可将总酚含量提高 4.1 ~ 6.2 倍，这与 Kraljić[20]、Shrestha[21] 等的研究结果一致，即在压榨前对油菜籽进行热预处理会增加菜籽油中多酚含量。

表 5　低温压榨菜籽油和不同酶解方式处理的油菜籽制取的浓香菜籽油活性营养成分含量

Table 5　Nutrient contents of cold – pressed rapeseed oil and fragrant rapeseed oil produced from rapeseeds treated by different enzymatic hydrolysis methods

油样	生育酚/（mg/kg）	植物甾醇/（mg/100 g）	总酚/（mg/kg）
低温压榨（未焙炒）	770.45 ± 13.46^{c}	611.82 ± 1.14^{c}	125.86 ± 5.93^{d}
未处理	783.94 ± 4.65^{c}	619.79 ± 28.45^{c}	783.96 ± 4.65^{b}
未加酶处理	841.03 ± 4.01^{b}	663.89 ± 3.15^{b}	787.03 ± 50.28^{b}
粉碎酶解	755.88 ± 50.92^{c}	686.46 ± 21.44^{b}	643.72 ± 51.61^{c}
原位酶解	930.52 ± 18.92^{a}	747.84 ± 27.13^{a}	912.45 ± 5.86^{a}

2.2.3　对酸值、过氧化值和多环芳烃含量的影响

测定了低温压榨菜籽油和不同酶解方式处理的油菜籽制取的浓香菜籽油的酸值和过氧化值，结果见图 4。

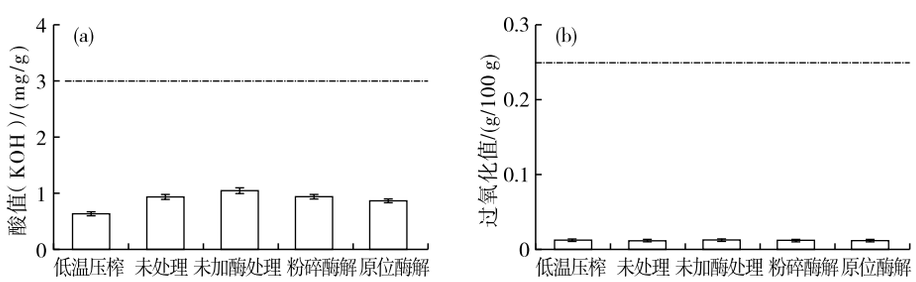

图 4　低温压榨菜籽油和不同酶解方式处理的油菜籽制取的浓香菜籽油酸值（a）和过氧化值（b）

Fig. 4　Acid values (a) and peroxide values (b) of cold – pressed rapeseed oil and fragrant rapeseed oil produced from rapeseeds treated by different enzymatic hydrolysis methods

由图 4 可知，低温压榨菜籽油和 4 种浓香菜籽油的酸值、过氧化值均符合 GB 2716—2018 的要求〔酸值（KOH）≤3.0 mg/g，过氧化值≤0.25 g/100 g〕。另外，5 种菜籽油中均未检出多环芳烃。

3　结　论

粉碎处理会显著减弱浓香菜籽油的风味，制取

的浓香菜籽油具有强烈的菜青味,且其挥发性风味物质含量低于未粉碎油菜籽制取的浓香菜籽油的,而水分含量的提高会增强浓香菜籽油风味。原位酶解油菜籽经150.0 ℃焙炒30.0 min后制取的浓香菜籽油中挥发性风味物质含量为278.04 mg/kg,分别是粉碎酶解处理以及未处理油菜籽(170.0 ℃焙炒30.0 min)制取的浓香菜籽油的2.9倍和1.8倍,且具有浓郁的焙烤味和坚果味。原位酶解1.0 h的油菜籽焙炒后其还原糖(葡萄糖+果糖)含量较焙炒前提高14.6倍,且2种还原糖在焙炒过程中均全部参与美拉德反应。此外,原位酶解制取的浓香菜籽油酸值和过氧化值均远低于国标限值,且生育酚、植物甾醇和总酚含量分别较未处理油菜籽制取的浓香菜籽油提高了18.7%、20.7%和16.4%。综上,通过蔗糖酶原位酶解能够在降低油菜籽焙炒温度的同时,显著提高浓香菜籽油的焙烤和坚果风味品质及营养物质含量。

参考文献:

[1] 杨瑞楠, 张良晓, 毛劲, 等. 双低菜籽油营养功能研究进展[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(11): 58-63.

[2] ZHANG L, AKHYMETKAN S, CHEN J, et al. Convenient method for the simultaneous production of high-quality fragrant rapeseed oil and recovery of phospholipids via electrolyte degumming[J/OL]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 155: 112947[2024-11-25]. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112947.

[3] WEI F, YANG M, ZHOU Q, et al. Varietal and processing effects on the volatile profile of rapeseed oils[J]. LWT-Food Sci Technol, 2012, 48(2): 323-329.

[4] JING B, GUO R, WANG M, 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[2024-11-25]. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109301.

[5] HOSSAIN M S, YE W, HOSSAIN M A, et al. Glucosinolate degradation products, isothiocyanates, nitriles, and thiocyanates, induce stomatal closure accompanied by peroxidase-mediated reactive oxygen species production in *Arabidopsis thaliana*[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2013, 77(5): 977-983.

[6] BLAZEVIC I, MASTELIC J. Free and bound volatiles of garlic mustard (*Alliaria petiolata*)[J]. Croat Chem Acta, 2008, 81(4): 607-612.

[7] RUNGAPAMESTRY V, DUNCAN A J, FULLER Z, et al. Effect of cooking *Brassica* vegetables on the subsequent hydrolysis and metabolic fate of glucosinolates[J]. Proc Nutr Soc, 2007, 66(1): 69-81.

[8] 张友峰. 浓香菜籽油的香气特征及其关键呈香物质的形成与变化机制[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2021.

[9] ZHANG N, ZHOU Q, FAN D, et al. Novel roles of hydrocolloids in foods: Inhibition of toxic Maillard reaction products formation and attenuation of their harmful effects[J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 111: 706-715.

[10] 刘野, 苏开, 徐莹, 等. 核桃油风味品质提升技术研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2024, 42(4): 22-30.

[11] 徐月华, 蒋将, 孟宗, 等. 烘烤条件对核桃油品质的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 9-12.

[12] 袁桥娜. 氨基酸与还原糖对美拉德反应制备浓香菜籽油影响的研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2022.

[13] GAO P, SUN B, CHEN Z, et al. Effects of different amino acid enzymatic preparations on the quality and flavor of fragrant rapeseed oil[J/OL]. Food Chem X, 2024, 21: 101219[2024-11-25]. https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101219.

[14] TAN M, CHEN C, CUI F J, et al. Flavor enhancement of strong fragrant rapeseed oils by enzymatic treatment[J/OL]. Ind Crops Prod, 2024, 210: 118098[2024-11-25]. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118098.

[15] 谭名. 多酶协同强化浓香型菜籽油风味的研究[D]. 江苏 镇江: 江苏大学, 2023.

[16] ZHOU Q, LIU S, LIU Y, et al. Comparative analysis of volatiles of 15 brands of extra-virgin olive oils using solid-phase micro-extraction and solvent-assisted flavor evaporation[J/OL]. Molecules, 2019, 24(8): E1512[2024-11-25]. https://doi.org/10.3390/molecules24081512.

[17] 师瑞. 葵花籽预处理对葵花籽油的香气活性组分和感官品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.

[18] 邓龙. 菜籽油特征香气成分和营养物质组成的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.

[19] CHIU W, MURAMATSU T, ZHOU Y, et al. Comparison of peanut compounds during roasting and the effect of peanut shells[J]. ACS Food Sci Technol, 2022, 2(4): 691-702.

[20] KRALJIĆ K, ŠKEVIN D, POSPIŠIL M, et al. Quality of rapeseed oil produced by conditioning seeds at modest temperatures[J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(4): 589-599.

[21] SHRESTHA K, DE MEULENAER B. Effect of seed roasting on canolol, tocopherol, and phospholipid contents, Maillard type reactions, and oxidative stability of mustard and rapeseed oils[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(24): 5412-5419.