

不同水分含量大豆在模拟储运期间的品质变化

刘宏超,王步军

(中国农业科学院作物科学研究所,农业农村部谷物品质监督检验测试中心,北京 100081)

摘要:以巴西大豆为试验材料,模拟海上货轮舱内环境,对大豆热损伤粒率、霉变粒率、粗蛋白质含量、粗脂肪含量、蛋白质溶解度和脂肪酸值进行测定,监测不同水分含量大豆在 50 d 模拟储运期间的品质变化。结果表明,大豆水分含量越高,对豆堆温度的影响越大,进而对大豆的品质影响越大。当大豆水分含量小于等于 12% 时,各项指标均未发生明显变化,可长期安全储存;当水分含量为 13% 时,储存时间超过 20 d 后品质指标开始发生较明显变化;大豆水分含量大于等于 14% 时,短期内大豆各项指标发生显著变化,不耐储存。高水分导致豆堆温度升高,进而引起大豆霉菌滋生,热损伤粒率、霉变粒率、脂肪酸值增加,蛋白质溶解度降低,粗蛋白质和粗脂肪含量轻微下降。研究结果可为科学阐述进口大豆海上运输过程中品质变化和客观评估经济损失提供理论依据。

关键词:大豆;储运;水分;热损伤;品质

中图分类号:TS222+.1;TS201.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)08-0092-05

Quality change of soybean with different moisture content under simulated storage and transportation condition

LIU Hongchao, WANG Bujun

(Cereal Quality Supervision and Testing Center of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: With soybean from Brazil as raw material, the quality change of soybean with different moisture content in 50 d was observed by simulating the environment in the cargo ship cabin. The quality indexes of soybean including heat damaged rate, moldy rate, crude protein content, crude fat content, protein solubility and fat acid value were determined. The results showed that the higher the moisture content of soybean, the greater the impact on the temperature of soybean pile, and then the greater the impact on the quality indexes of soybean. When the moisture content of soybean was not more than 12%, all indexes changed not obviously, and the soybean could be stored safely for a long time. When the moisture content was 13%, the quality indexes changed obviously after storage for more than 20 d. When the moisture content was more than or equal to 14%, all indexes changed significantly in the short term and the soybean was not resistant to storage. High moisture content led to the high temperature of the soybean pile, and then caused the growth of mould, the increase of heat damaged rate, moldy rate, fat acid value, and the decrease of protein solubility. The contents of crude protein and crude fat also decreased slightly. The results could provide a theoretical basis for the scientific description of the quality changes of imported

soybean during sea transportation and the objective assessment of economic losses.

Key words: soybean; storage and transportation; moisture; heat damage; quality

收稿日期:2020-08-20;修回日期:2021-04-30

基金项目:国家粮油作物产品质量安全风险专项(GJFP2018001);中国农业科学院科技创新工程项目;国家重点研发计划项目(2017YFF0201803)

作者简介:刘宏超(1986),女,技师,硕士,研究方向为食品加工与安全(E-mail)beautifulxh@139.com。

通信作者:王步军,研究员,博士生导师(E-mail) wangbujun@caas.cn。

自 1992 年我国成为大豆净进口国后,大豆进口量逐年增加,2017 年大豆总进口量达 9 500 余万 t,

约是我国当年大豆产量的6倍^[1]。我国进口大豆主要来源于巴西、美国、阿根廷、乌拉圭等美洲国家^[2],其中巴西大豆和美国大豆的进口量占总进口量的80%以上。受2018年7月中美贸易战影响,我国对美国大豆的进口量大幅减少,巴西大豆的进口量逐渐占主导地位。2019年我国进口大豆8850余万t,其中巴西大豆占65%,美国大豆占19%,阿根廷大豆占10%^[1]。进口大豆全部通过散装货轮运输,从巴西运输到中国,在巴西的东海岸港口装船,经大西洋、印度洋,穿越中国南海到达中国沿海港口,正常航期在45d左右;从美国运输到中国,大部分在美国西海岸港口装船,经太平洋到达中国沿海港口,正常航期在40d左右^[2]。由于在海运期间货舱处于封闭状态,加之运输环境条件复杂,运输和靠港后等待卸货时间较长等原因,进口大豆经常发生货损,导致大豆营养价值降低,进而影响加工产品的质量,并由此产生经济纠纷。

水分含量是决定大豆储存和运输期间是否安全的关键因素,因此各国大豆标准对大豆水分含量都有要求,我国GB 1352—2009规定大豆水分含量应不高于13%,巴西大豆标准规定大豆水分含量应不高于14%(来源于中国国际贸易促进委员会驻巴西代表处和巴西全国谷物出口商协会)。我国企业在签订进口大豆贸易合同时,常以巴西大豆水分标准为基准。各国的大豆标准水分限量并非大豆储运的安全水分标准,大豆储运的安全水分在12%左右^[3]。大豆储运期间常因水分过高而发生货损,货损程度则受储运温度、储运时间以及大豆品质等因素的影响。

进口大豆在储运期间发生货损后,经常伴随着豆堆温度升高,大豆变色或霉变、蛋白质溶解度降低和脂肪酸值升高等质量变化,严重时大豆籽粒炭化,失去营养价值^[4-5]。进口大豆发生货损,必然产生经济纠纷。

目前已有关于进口大豆与国产大豆品质比较的研究报道^[4,6],但鲜有关于进口大豆从收获后至到达我国境内这段时间的品质变化及其影响因素的研究,且未有定量检测热损对大豆质量指标影响的研究。本研究在实验室条件下,以巴西大豆为试验材料,模拟大豆在海运期间货轮舱内的环境条件,比较50d内不同水分含量大豆的豆堆温度及大豆热损伤粒率、霉变粒率、粗蛋白质含量、粗脂肪含量、蛋白质溶解度、脂肪酸值的变化,以期科学分析进口大豆货损原因和客观评估进口大豆货损程度提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

巴西大豆,水分含量为10.35%,2018年9月盐城大丰港到货,购于某进口商处。硫酸、石油醚、硼酸,均为分析纯;粗蛋白质标准物质、粗脂肪标准物质,国家粮食和物资储备局。

Perten Laboratory Mill 3310 谷物粉碎磨,波通公司;Foss Cyclotec 1093 样品粉碎磨,8400 凯氏定氮仪,丹麦福斯公司;XP204 分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司;DHG-9140A 电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;Mini GAC plus 谷物水分测定仪,美国帝强公司;海水专用温度计,河北衡水市创新仪器仪表有限公司;索氏脂肪抽提装置;15 L 和 100 L 粮食专用透明塑料带盖储藏箱。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆水分含量的调整

将部分大豆表面喷洒蒸馏水,根据11%、12%、13%、14%、15%水分目标值喷洒不同量的水。喷水后混匀、装箱、盖盖,放置1~2d,使大豆内部与顶端空隙处达到水分平衡稳定状态,最终测得实际水分分别为10.76%、11.97%、13.12%、14.07%、14.84%。每个水分目标值重复测定3次。

1.2.2 模拟储运试验

将大豆装入100L透明塑料带盖储藏箱模拟储运试验,时间为2019年6月底—8月中旬,符合巴西大豆运往中国的时间。用预埋在箱子内豆堆中间的海水专用温度计探头测量豆堆温度,每5d测量1次,记录豆堆温度的变化。在容器内4处不同位置取样,混匀后取约200g大豆检测质量指标,每10d取样1次。采用温湿度计测定实验室环境温度及湿度。

1.2.3 大豆质量指标的测定

参照GB/T 5494—2008 检验热损伤粒率和霉变粒率。

取整籽粒大豆,粉碎至0.250mm(60目),烘干,分别按GB 5009.3—2016、GB 5009.5—2016、GB 5009.6—2016、GB/T 19541—2017、GB/T 5510—2011测定水分含量、粗蛋白质含量、粗脂肪含量、蛋白质溶解度、脂肪酸值。

2 结果与分析

2.1 储存期间豆堆温度、环境温度及湿度的变化

大豆是活的生物体,在储存过程中保持着呼吸作用,包括大豆本身和豆粒表面微生物的呼吸作用,微生物生长繁殖产生热量的能力是巨大的,

远远超过种子本身呼吸作用产生的热量^[5]。大豆的水分含量一旦超过安全水分,呼吸作用就开始增强,超过的水分越多,呼吸作用就越强,由呼吸作用产生的热量和水分会使豆堆温度、环境温度和湿度升高,附着在豆粒表面的微生物也会迅速繁殖和生长^[5],产生更多的热量和水分,过多的热量会导致热损伤粒和霉变粒的产生,进而影响大豆的其他质量指标。大豆储存期间,不同水分含量的大豆豆堆温度变化见图 1,大豆储存环境温度和湿度的变化见图 2。

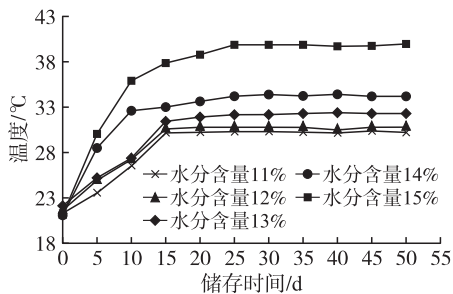


图 1 不同水分含量的大豆在储存期间豆堆温度的变化

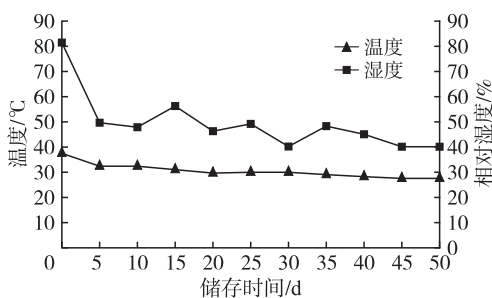


图 2 大豆储存环境温度及湿度的变化

大豆处在一个封闭的箱子内时,由于大豆的呼吸作用产生的热量不能及时散发,豆堆温度便会升高,温度升高快慢与水分含量有关。由图 1 可知:大豆水分含量为 11% 时,豆堆温度上升速度相对于其他高水分含量的豆堆慢,温度仅升高 10℃ 左右;当大豆水分含量为 12% 和 13% 时,豆堆温度上升速度基本相同,快于水分含量为 11% 的豆堆,慢于其他高水分含量的豆堆,温度升高超过 10℃;大豆水分含量为 15% 的豆堆温度上升速度最快,温度升高的也最多,达 20℃ 左右。水分含量为 15% 的大豆豆堆温度在 24 d 时达到稳定,其他水分含量的大豆豆堆温度基本在 16 d 左右达到稳定状态。

环境的温度和湿度对大豆储存也有很大影响。本试验大豆储存期间为北方炎热的夏秋季。由图 2 可知,室内环境温度在 30℃ 左右,全天温差 5~10℃,相对湿度总体保持在 40%~60%,符合一般北方粮仓夏季储存的特征。结合图 1,由于储存试验前,大豆放置在阴暗的地下仓库中,因此基础豆堆

温度为 20.8℃。储存试验开始后,不同水分含量的大豆豆堆温度都有明显增高趋势,说明环境温度对豆堆温度的影响是直接的。豆堆温度监测结果表明,当大豆水分含量较低时,豆堆温度升高到一定程度时便不会继续上升,因水分不足以使豆粒和微生物的呼吸作用不断增加,温度维持在平衡状态下,相对稳定。当大豆水分含量较高(达到 14% 或 15%) 时,水分含量不是大豆呼吸和微生物大量繁殖、快速生长的限制因素,种子呼吸和微生物的繁殖使得豆堆温度快速升高,且升高至接近 40℃。由此可见,水分含量与环境温度共同作用于豆堆温度,水分含量影响更大。

2.2 大豆感官指标的变化

2.2.1 热损伤粒率的变化

处于高温状态下大豆的商品性会变劣,图 3 为 50 d 的储存期内大豆热损伤粒率的变化。

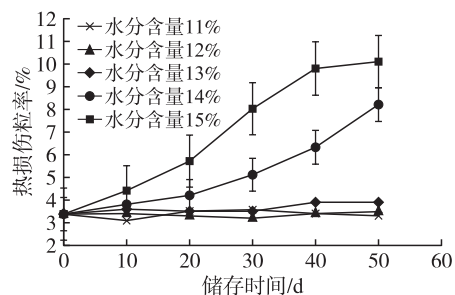


图 3 不同水分含量的大豆在储存期间的热损伤粒率变化

热损伤粒是因为大豆受热而引起的子叶变色和损伤的颗粒,分为热损和热伤两种。轻微变色的称为热损,变色较深的甚至通体为棕黄色的称为热伤。热损伤粒率可以直接定性大豆是否发生了货损^[7]。由图 3 可知,当大豆水分含量为 11%、12% 和 13% 时,储存 30 d,热损伤粒率未增加。这是因为只要豆堆温度不超过 32℃,都不会产生明显的热损伤。当储存时间超过 30 d 后,13% 水分含量的大豆热损伤粒率稍高于水分含量为 11%、12% 的大豆。水分含量为 14% 和 15% 的大豆,储存 10 d 时,明显观测到热损伤粒的增加,且随着储存时间的延长,热损伤粒率呈明显增加的趋势,储存 50 d,水分含量为 14% 的大豆热损伤粒率达到 8.2%,水分含量为 15% 的大豆热损伤粒率达到 10.1%。

2.2.2 霉变粒率的变化

发热豆堆的热量主要由真菌产生^[5],大量真菌形成的菌丝体缠绕在豆粒表面就形成霉变粒^[8-9]。不同水分含量的大豆在储存期间的霉变粒率变化见图 4。

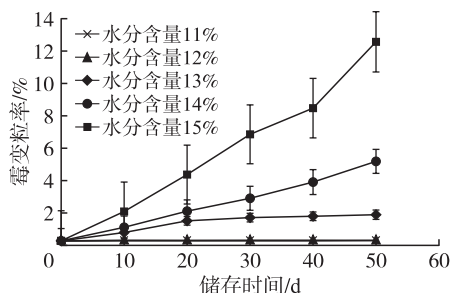


图4 不同水分含量的大豆在储存期间的霉变粒率变化

由图4可知,水分含量为11%和12%的大豆霉变粒率未明显增加,但水分含量为13%的大豆霉变粒率明显增加,储存20 d霉变粒率达到1.5%,之后霉变粒率增加不明显,水分含量为14%和15%的大豆较水分含量为13%的大豆霉变粒率增加更为明显,储存50 d时,霉变粒率分别达5.1%和12.6%。不同水分含量大豆在储存期间的霉变粒率变化趋势与热损伤粒率变化趋势基本一致(见图3),说明大豆豆堆发热的基本过程是水分引起豆堆呼吸作用的增强^[10],致使豆堆温度升高,表现在货损指标上首先是热损伤粒率和霉变粒率的增加。霉变粒(生霉粒)率既是质量指标,也是安全指标。我国《大豆储存品质判定规则》(GB/T 31875—2015)中并未对霉变粒(生霉粒)率进行判定,进口大豆的霉变粒率一般根据买卖双方合同约定。霉变粒的生成与大豆水分含量密切相关^[11],水分含量处于安全水分的下限,即使在炎热的夏季,霉变粒也不会增多;如果水分含量超过安全水分,即使在冬季,温度较低的环境中,霉变粒也会在短时间内增多^[11]。因此,水分含量是影响霉变粒率高低的关键性因素。

2.3 大豆化学指标的变化

现有的文献报道,轻微的热损伤不会影响大豆粗蛋白质和粗脂肪含量,但会影响蛋白质和油脂的质量,即影响蛋白质溶解度和油脂中游离脂肪酸的含量^[12-15]。对不同水分含量的巴西大豆在储存期间粗蛋白质含量、粗脂肪含量、蛋白质溶解度和脂肪酸值变化进行监测,结果分别见图5~图8。

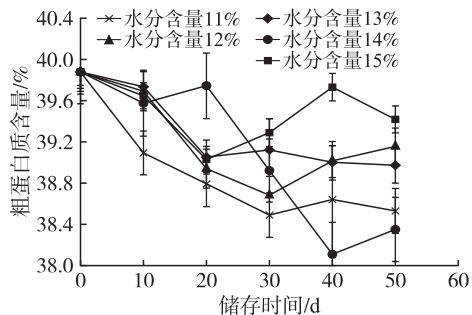


图5 不同水分含量的大豆在储存期间粗蛋白质含量变化

由图5可知:储存10 d时,不同水分含量大豆

的粗蛋白质含量均有所降低,11%水分含量的大豆降低明显,其余基本一致;储存20 d时,除14%水分含量的大豆粗蛋白质含量较10 d时增加外,其他水分含量的大豆粗蛋白质含量均降低;储存40 d和50 d时,粗蛋白质含量变化与水分含量没有明显关系。通常大豆粗蛋白质含量在35%~45%之间^[13],储存50 d时,所有水分含量的大豆粗蛋白质含量均下降,下降幅度在0.46~1.53个百分点,说明因呼吸、发热等因素致使储存期间大豆粗蛋白质含量下降,但与高水分含量引起的发热和霉变无直接关系。

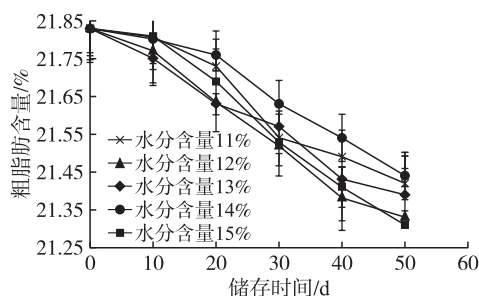


图6 不同水分含量的大豆在储存期间的粗脂肪含量变化

大豆粗脂肪含量在17%~25%之间^[15]。由图6可知,储存50 d时,所有水分含量的大豆粗脂肪含量均下降,下降幅度在0.41~0.54个百分点,说明因呼吸、发热等因素致使储存期间大豆粗脂肪含量下降^[16],但这种下降与水分含量以及高水分含量引起的发热和霉变无直接关系。在储运期间,大豆种子持续进行呼吸作用,虽然一部分粗蛋白质和粗脂肪会因为呼吸作用最终转化成能量,但这种转化十分缓慢。在温度和水分共同作用下,蛋白质和脂肪会发生水解变性,产生非蛋白氮和游离脂肪酸,总量并不会发生明显改变^[5]。

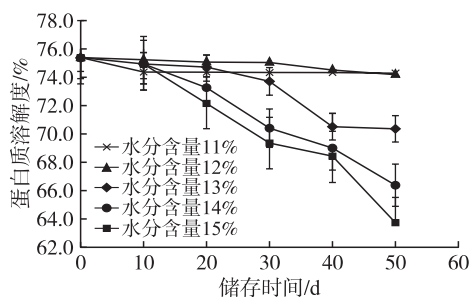


图7 不同水分含量的大豆在储存期间蛋白质溶解度变化

蛋白质在高温条件下变性,溶解度降低。当大豆发热受损,一定程度上会影响蛋白质溶解度。由图7可知:试验开始时,大豆的蛋白质溶解度为75.40%,水分含量为11%和12%的大豆储存50 d时,蛋白质溶解度未明显下降,为74.28%;水分含量为13%的大豆储存30 d,蛋白质溶解度稍有下降,为73.67%,储存50 d蛋白质溶解度下降至

70.32% ;水分含量为 14% 和 15% 的大豆储存 20 d 时,蛋白质溶解度分别下降至 73.24% 和 72.16% ,储存 50 d 分别下降至 66.33% 和 63.74% ,较水分含量 13%、12% 和 11% 的大豆下降明显。以上结果表明,蛋白质溶解度受到高水分导致的大豆发热及连锁发生的热损伤影响明显,直接导致大豆蛋白质的饲用质量下降^[17]。

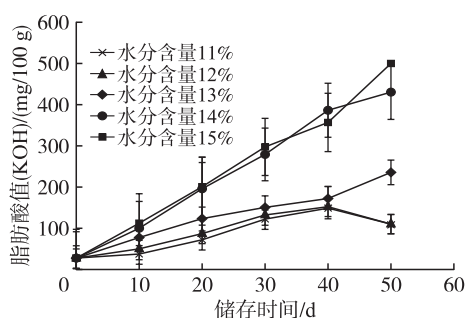


图 8 不同水分含量的大豆在储存期间脂肪酸值变化

进口大豆主要用于生产豆粕和食用油,热损伤导致蛋白质溶解降低的同时也会对油的质量造成影响。由图 8 可知,大豆储存 50 d 时,无论水分含量高低,脂肪酸值均明显升高。水分含量为 11% 和 12% 的大豆储存 50 d 时,脂肪酸值(KOH)由开始时的 27 mg/100 g 增加至 109 mg/100 g;水分含量为 13% 的大豆储存 50 d 时,脂肪酸值(KOH)由开始时的 27 mg/100 g 增加至 234 mg/100 g,高于水分含量为 11% 和 12% 时的大豆;水分含量为 14% 和 15% 时的大豆脂肪酸值在储存 50 d 前差异不明显,储存 50 d 时,脂肪酸值(KOH)由开始时的 27 mg/100 g 分别增加至 429 mg/100 g 和 501 mg/100 g。脂肪酸值受到高水分导致的大豆发热及连锁发生的热损伤影响更明显,直接导致大豆原油质量下降,精炼油损耗增加。

3 结 论

本研究结果表明,水分含量 12% 以下的大豆储存 50 d 时,没有发生热损伤,也没有霉变现象,粗蛋白质和粗脂肪含量及品质指标也没有明显变化。当大豆水分含量达到 13% 时,储存 20 d,货损开始发生,但仍然可以接受。但大豆水分含量达到 14% 和 15% 时,储存 50 d,大豆品质变化很大,蛋白质溶解度降低了约 10 个百分点。大豆的热损伤粒率、霉变粒率、蛋白质溶解度和脂肪酸值受水分含量影响明显,随着水分含量的增高热损伤粒率和霉变粒率增高,蛋白质溶解度下降,脂肪酸值增高,导致豆粕营养价值降低,精炼大豆油的成本增高,从而增加大豆加工成本;大豆粗蛋白质和粗脂肪含量受水分影响不明显。因此,巴西大豆在整个储运期间的品质变

化需要通过多个指标综合评价,主要针对大豆的霉变粒率、热损伤粒率、脂肪酸值和蛋白质溶解度进行分析,粗蛋白质和粗脂肪含量可不作为品质变化的指标检测。试验结果可为法院裁判进口大豆货损案的责任和评估货损量提供了有力的依据。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国海关总署. 2018 年我国大豆进口量近 7 年来首次减少[EB/OL]. (2019-02-18) [2018-08-20]. <http://www.customs.gov.cn/eportal/fileDir/customs/>.
- [2] 李圣军, 杨根全. 中国大豆贸易国际环境、运行特点与展望[J]. 农业展望, 2010, 6(11): 37-40.
- [3] SPENCER M R. Effect of shipping on quality of seeds, meals, fats, and oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 1976, 53: 238-240.
- [4] 高正谦, 邓立, 李明, 等. 赴巴西、阿根廷调研进口大豆与国内质量检测差异的分析报告[J]. 粮食储藏, 2014(4): 48-52.
- [5] 张敏, 周凤英. 粮食储藏学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 9-40, 81.
- [6] 孙向东, 兰静, 任红波, 等. 黑龙江省大豆与进口大豆品质比较[J]. 黑龙江农业科学, 2017(7): 51-58.
- [7] 王乐, 史永革, 杨向前, 等. 不同国家大豆生长和质量情况分析及对进口大豆质量情况的反思[J]. 中国油脂, 2014, 39(12): 93-97.
- [8] 陈萍, 何洪洲, 单振菊, 等. 进口大豆储运温度和含水量对大豆发生热损伤的影响[J]. 中国油脂, 2015, 40(10): 31-35.
- [9] 唐芳, 程树峰, 欧阳毅, 等. 储存水分、温度和真菌生长对大豆品质的影响[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(3): 74-78.
- [10] 褚丽琼. 储存条件对大豆品质变化的影响研究[J]. 现代食品, 2017, 6(11): 76-78.
- [11] 胥健, 罗家宾, 杨天明, 等. 大豆储藏保质浅析[J]. 粮食问题研究, 2016(4): 45-47.
- [12] 陈萍, 刘辉, 华丽, 等. 进口大豆质量比较分析[J]. 中国粮油学报, 2016, 25(6): 125-128.
- [13] 刘春双. 大豆在储藏期间的品质变化[J]. 中国油脂, 2009, 34(12): 65-67.
- [14] 龙伶俐, 薛雅琳, 郁伟, 等. 大豆储藏品质判定指标的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(7): 82-85.
- [15] 唐瑞丽, 原先雯, 冯燕龄, 等. 食用大豆油储藏过程中品质变化的预测[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 256-261.
- [16] YUKIKO M, MASAYUKI S, SAEKO Y. Effects of heat treatment under low moisture conditions on the protein and oil soybean seeds[J]. Food Chem, 2019, 275: 577-584.
- [17] 刘超群, 孙日飞, 马莉, 等. 大豆热损情况对大豆蛋白溶解比率的影响[J]. 现代食品, 2018, 7(18): 88-91.