

不同水分含量巴西大豆储存期间的品质变化

刘宏超¹, 李俊², 王步军¹

(1. 中国农业科学院作物科学研究所, 北京 100081; 2. 中国农业科学院饲料研究所, 北京 100081)

摘要:为科学判定我国进口巴西大豆在储存期间的品质变化,采用模拟储存试验的方式,对不同水分含量巴西大豆在储存过程中粗脂肪、脂肪酸值和脂肪酸相对含量的变化进行监测。结果表明,巴西大豆在储存6周后,营养指标会出现不同程度的变化,储存28周时粗脂肪含量下降0.52~1.76个百分点,脂肪酸值(KOH)升高3.38~105.48 mg/100 g,亚油酸和亚麻酸的相对含量均呈现不同程度的下降。超过安全水分值(12%)越高,大豆品质下降越明显。低于安全水分值的大豆在储存18周后,品质开始发生较明显变化。因此,认为低水分含量($\leq 12\%$)大豆最佳储存期在18周内,高水分含量($> 12\%$)大豆最佳储存期在6周内。通过试验不仅能够准确判定巴西大豆储存过程中的品质随时间的变化,也可以指导国家和地方大豆储备库对大豆的管理,保证大豆安全储存。

关键词:巴西大豆;储存;粗脂肪;脂肪酸值;脂肪酸;亚油酸;亚麻酸

中图分类号:TS222;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)01-0038-04

Quality change of Brazil soybean with different moisture contents during storage

LIU Hongchao¹, LI Jun², WANG Bujun¹

(1. Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Feed Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to determine the quality changes of imported Brazil soybean during storage, the changes of crude fat, fat acidity value and fatty acid relative content of Brazil soybean with different moisture content during storage were monitored by simulated storage test. The results showed that the nutrition indexes of Brazil soybean changed in different degrees after 6 weeks storage, and the crude fat content decreased by 0.52 - 1.76 percentage points and fat acidity value increased by 3.38 - 105.48 mgKOH/100 g when stored for 28 weeks. It was found that the relative contents of linoleic acid and linolenic acid decreased in different degrees. The higher the degree of exceeding safe moisture content (12%), the more obvious the quality of soybean decline. After storage for 18 weeks, the quality of soybeans below safe moisture content began to change significantly. Therefore, the best storage period for low moisture content soybean ($\leq 12\%$) was in 18 weeks, and that for high moisture content soybean ($> 12\%$) was in 6 weeks. The experiment could not only accurately determine the quality change of Brazil soybean with time in the storage process but also guide the national and local soybean reserves to manage the soybean to ensure the safe storage.

Key words: Brazil soybean; storage; crude fat; fat acidity value; fatty acid; linoleic acid; linolenic acid

收稿日期:2020-02-27;修回日期:2020-08-16

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。

近几年我国大豆进口量呈迅速增加的趋势。2017年,我国大豆进口量达到顶峰,为9500余万t,约是当年大豆产量的6倍^[1]。进口大豆来源主要是巴西、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到总进口量的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。2018年全年大豆进口量8 803万t,其中自巴西进口6 608.2万t,增加29.8%,占75.1%,占比较2017年提升21.8个百分点;自美国进口1 664万t,减少49.4%,占18.9%,下滑15.5个百分点。2019年我国进口大豆8 850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]。我国进口的大豆主要用来榨油,大豆油营养价值高,是我国居民主要的食用油,也是重要的饲用油脂之一^[3],大豆榨油后的副产物豆粕或豆饼为重要的动物饲料原料。大豆在储存过程中容易出现发热生霉、品质劣变、加工品质变差等不良现象。油料安全水分值(临界水分)为油料中非脂肪部分乘以15%^[4],我国进口巴西大豆和美国大豆粗脂肪含量高于阿根廷等其他国家的,平均在20%以上,由此推断出巴西大豆的安全水分值在12%以内。巴西谷物出口商协会(ANEC)规定巴西出口的大豆水分小于等于14%,且实际水分由买卖双方约定,到达我国港口的巴西大豆只要水分不高于14%,均符合规定。但是高于安全水分值的巴西大豆在粮仓储存期间,容易发生变质。巴西大豆播种时间为10月份,收获时间为次年4月。次年5月初巴西大豆开始运往我国,9月底最后一批巴西大豆进口到我国。我国大豆加工企业大多位于沿海或沿江的港口,进口大豆通过海运运输至厂区,在短期储运过程中不适宜的温度、湿度同样也会使大豆发生霉变和品质受损。因此,在巴西大豆进口断档期的合理储存显得更为重要。

本文研究巴西大豆在10月中旬至次年4月底储存期间储存品质的变化情况,可为我国进口大豆的安全储存提供指导和理论依据,同时也为粮油企业和国家或地方储备库对大豆的管理及储存周期提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

巴西大豆,水分含量为10.35%,取自江苏大丰港。

氢氧化钾(优级纯)、酚酞(分析纯)、乙醇(分析纯)、石油醚(分析纯)、氯乙酰(分析纯)、甲醇(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、无水碳酸钠(分析纯)、37种脂肪酸甲酯混标(色谱科公司)、粗脂肪标准物质(国家粮食和物资储备局)。

1.1.2 仪器与设备

FW 100高速万能粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;XP204电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公

司;DHG-9140A电热鼓风干燥箱、IT-09A12电动磁力搅拌器,上海一恒科学仪器有限公司;GC-2014气相色谱仪,岛津公司;LGHA-500氢空一体机,上海安谱实验科技股份有限公司;15 L粮食专用透明塑料带盖储藏盒。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆水分含量的调节^[5]

将试验用的大豆装到粮食储藏盒,部分大豆表面喷洒蒸馏水,根据水分含量目标值喷洒不同的水量,水分含量目标值分别为12%、13%、14%。喷水后混匀、装箱、盖盖,放置1~2 d,使大豆内部与顶端空隙处达到水分平衡稳定状态。调整大豆目标水分含量后测得的实际水分含量分别为11.97%、13.12%、14.07%(每个水分含量目标值重复测定3次)。

1.2.2 模拟储存试验

将装有不同水分含量大豆的储藏盒放在避光通风的实验室储存,储存周期为28周,具体储存时间为2018年10月15日—2019年4月30日。每天观察大豆感官品质,每2周取样1次,取样量约为200 g。样品粉碎至60目,烘干后检测目标指标。

1.2.3 指标测定

按照GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》测定水分含量,依照GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》测定粗脂肪含量,依照GB/T 5510—2011《粮油检验 粮食、油料脂肪酸值测定》测定脂肪酸值。

参照GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》测定脂肪酸组成。气相色谱分析条件^[6]:岛津SH-RT-2560色谱柱(100 m × 250 μm × 0.25 μm),载气为高纯氮气,柱流速1.0 mL/min;进样口温度250℃,分流进样,分流比30:1;检测器温度280℃;检测气(氢气)流速42 mL/min,空气流速450 mL/min,尾吹气(氮气)流速30 mL/min;柱箱温度120℃,保持1 min,以15℃/min速率升到180℃,保持10 min,以3℃/min速率升到210℃,保持8 min,以5℃/min升到230℃,保持10 min;进样量1 μL。脂肪酸相对含量采用面积归一化法计算。

2 结果与讨论

2.1 不同水分含量大豆储存期间粗脂肪含量变化(见图1)。

由图1可知,所有水分含量大豆的粗脂肪含量在储存期间均有所下降,下降幅度在0.52~1.76个百分点。在储存4周内,不同水分含量大豆的粗脂肪含量下降速度相当,说明大豆在此期间只因进行

呼吸作用产生少量热量,并消耗自身能量,与大豆本身水分含量高低无关。储存6~28周,10%水分含量的大豆和12%水分含量的大豆粗脂肪含量下降程度趋于平缓,说明呼吸作用逐渐减弱。而13%水分含量的大豆和14%水分含量的大豆在此阶段已经发生明显大面积霉变。高水分环境下,霉菌大量增殖和运动会分解大豆中的脂肪^[7],产生热量,霉菌带动大豆内环境温度的升高,同时高温又会使大豆的呼吸作用加强,进而加速能源物质分解。霉菌作用和呼吸作用相互促进导致大豆中粗脂肪含量持续减少^[8],其根本因素是大豆水分含量的增高。

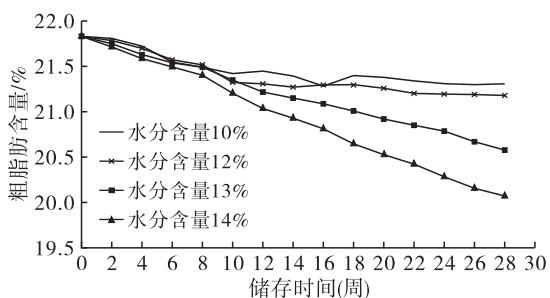


图1 不同水分含量大豆储存期间粗脂肪含量的变化

2.2 不同水分含量大豆储存期间脂肪酸值变化 (见图2)

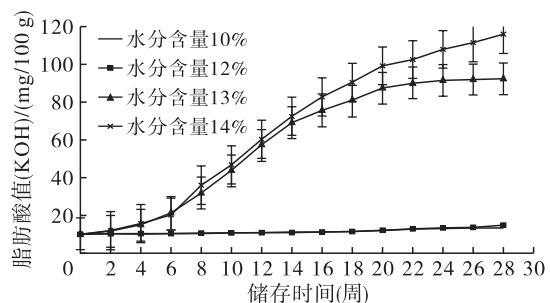


图2 不同水分含量大豆储存期间脂肪酸值变化

由图2可知:随着储存时间延长,10%水分含量和12%水分含量的大豆脂肪酸值未发生明显变化,10%水分含量的大豆脂肪酸值(KOH)增长了3.38 mg/100 g,12%水分含量的大豆增长了4.56 mg/100 g,分别增长了33.0%和44.5%;而13%水分含量的大豆和14%水分含量的大豆在储存期内脂肪酸值出现了明显增长趋势,尤其在储存6~20周时,脂肪酸值(KOH)迅速增加,28周时,分别增加了81.97、105.48 mg/100 g,达到92.21 mg/100 g和115.72 mg/100 g,为初始值的9倍和11.3倍。由此可见,大豆中水分含量高于安全水分值(12%)储存,随着储存时间的延长,脂肪酸值也随之迅速增加,4~20周的增长速度高于其他储存时间。

2.3 不同水分含量大豆储存期间脂肪酸组成变化 (见图3~图5)

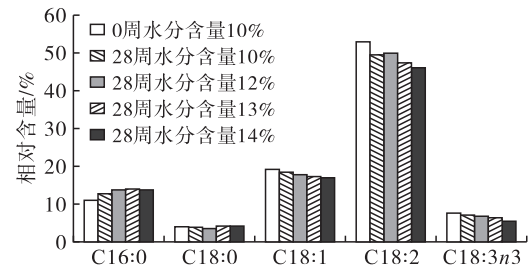


图3 不同水分含量大豆主要脂肪酸相对含量的变化

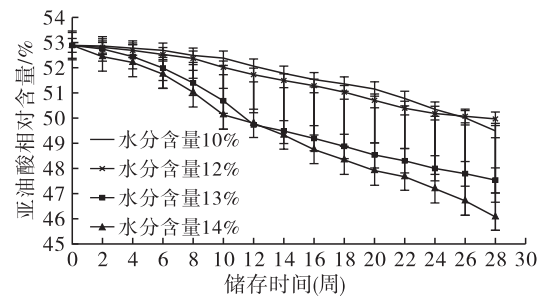


图4 不同水分含量大豆储存期间亚油酸相对含量的变化

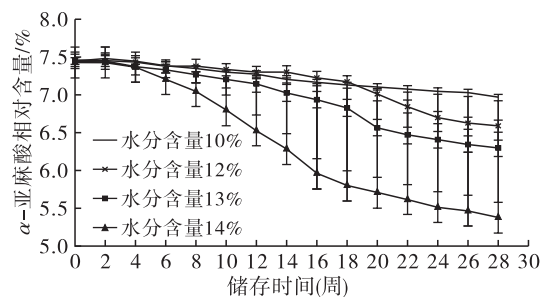


图5 不同水分含量大豆储存期间 α -亚麻酸相对含量的变化

由图3~图5可知:棕榈酸(C16:0)和硬脂酸(C18:0)含量随着大豆水分含量的增高呈现上升趋势;油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)和 α -亚麻酸(C18:3n3)含量随着大豆水分含量的增高呈现不同程度的下降趋势,尤其体现在亚油酸含量的明显下降,13%和14%水分含量的大豆在6~12周内亚油酸变化变化速度最快,12%和10%水分含量的大豆在整个储存期内亚油酸均呈缓慢减少趋势。不同水分含量的大豆,在初始储存6周内, α -亚麻酸含量差异不大,6周后,14%水分含量的大豆 α -亚麻酸含量下降速度最快,13%水分含量的大豆从12周起下降速度较快,12%水分含量的大豆在储存18周内 α -亚麻酸含量变化较小,储存18周后变化速度较快,10%水分含量的大豆则在整个储存期内 α -亚麻酸含量无明显变化。

处于安全水分的大豆在储存期内主要体现为油脂的自动氧化和脂肪水解,高水分含量大豆则容易

发生霉变、热损等品质改变^[9],霉变过程中会产生大量的菌丝,释放出热量,使大豆整体温度迅速增高^[10-11],同时不适宜的温度又加速了油脂的氧化。含有双键的不饱和脂肪酸不稳定,易发生氧化水解,变成饱和和低碳数脂肪酸和醛、酮等小分子物质,因此在脂肪酸组成上体现为棕榈酸和硬脂酸相对含量略微升高,亚油酸和亚麻酸相对含量降低,其中亚油酸的变化最为显著。

脂肪酸值和脂肪酸相对含量反映了大豆的营养价值。长时间且超过适宜的储存温度储存会导致大豆中游离脂肪酸的增高^[12],尤其是高水分含量大豆,脂肪酸值增长速度迅速,以此为原料制备的大豆油中大量的游离脂肪酸需要额外的碱来中和,增加了精炼成本。同时不饱和脂肪酸含量的降低使大豆油的营养价值降低^[13]。榨油后的脱脂产物,为饲料原料豆粕或豆饼。超过安全水分的大豆霉变率较高,蛋白质利用率降低,影响动物肠道消化和吸收。因此,控制好大豆霉变率的首要因素就是控制好大豆的水分含量,大豆水分含量不高于12%时,其在冬季和春季室内可较长时间储存^[14]。

储存6周内,不同水分含量的大豆的脂肪酸值和脂肪酸相对含量均没有显著变化。储存时间超过6周,高水分含量的大豆脂肪酸值开始显著增高,不同水分含量的大豆中不饱和脂肪酸含量也呈现不同程度的下降,饱和脂肪酸含量略微增高。储存时间越长,相应的指标变化越明显^[15]。

3 结论

通过定期检测储存期间大豆的粗脂肪含量、脂肪酸值和脂肪酸相对含量的变化得知,6周内不同水分含量的大豆整体品质均未发生较明显变化,6周后高水分含量大豆营养品质开始发生明显改变,低于安全水分值的大豆储存18周后,品质开始发生较明显的变化。因此,建议高水分含量(>12%)的大豆储存期尽量控制在6周内,低水分含量(≤12%)的大豆储存期尽量控制在18周内。

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)[2020-02-27]. <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] 唐瑞丽,袁先雯,冯燕玲,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.
- [4] 张敏,周凤英. 粮食储藏学[M]. 北京:科学出版社, 2010:9-40,81.
- [5] 李晨阳,张振山,刘玉兰. 储存条件对大豆品质变化的影响[J]. 粮油食品科技, 2014, 22(1): 71-75.
- [6] 刘宏超,武英利,杨莹,等. 饲用油脂品质初步调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(11): 3080-3085.
- [7] 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.
- [8] EVANS C D, LIST G, HELEN R, et al. Long term storage of soybean and cottonseed salad oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 1973, 50(6): 218-222.
- [9] 刘玉兰,汪学德. 对品质受损大豆加工产品质量的研究及评价[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 50-54.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 任志秋,许颖,毛秀云. 不同储藏年限大豆品质的变化[J]. 黑龙江粮食, 2002(1): 39-40.
- [13] PASTER N, CALDERON M. Moisture sorption by soybeans and soybean dockage and its implication in bulk storage of soybeans [J] Trop Sci, 1985, 25(4): 235-238.
- [14] 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.
- [15] DUANE B E, SNYDER J M, FRIEDRICH J P, et al. Adiabatic reactor for simulating storage-damaged soybeans [J]. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61: 1229-1231.