

# 化学反应动力学模型预测米糠的保质期

卢慧勇<sup>1</sup>,舒在习<sup>1</sup>,曹阳<sup>2</sup>,贾然<sup>2</sup>

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院,湖北 武汉 430023;

2. 国家粮食局科学研究院,北京 100037)

**摘要:**将米糠置于不同温度下进行储藏实验,探讨在保质期内,不同储藏温度对米糠酸价(AV)和过氧化值(POV)影响,以温度-AV/POV之间的一级化学反应动力学模型为基础,建立温度与保质期的关系式,预测米糠在不同储藏温度下的保质期。结果表明:米糠保质期( $t$ )与储藏温度( $T$ )之间存在对数关系,对数方程为: $\ln t = -0.0313T + 4.9592$ 。根据对数方程,代入不同的温度 $T$ ,可推算预测相应的米糠保质期。

**关键词:**动力学模型;保质期;米糠

中图分类号:S 379.2 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)03-0105-05

## Forecast shelf life of rice bran by chemical reaction kinetic model

LU Hui-yong<sup>1</sup>, SHU Zai-xi<sup>1</sup>, CAO Yang<sup>2</sup>, JIA Ran<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei 430023;

2. Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037)

**Abstract:** The rice bran was stored in different temperature. The effect of different storage temperatures on acid value (AV) and peroxide value (POV) of rice bran was discussed. The relationship between temperature and storage life was set based on the temperature-AV/POV first order chemical reaction kinetics model to predict the storage life of rice bran under different storage temperature. The result showed: there was a logarithmic relationship between the storage life ( $t$ ) of rice bran and storage temperature ( $T$ ), the relation is:  $\ln t = -0.0313T + 4.9592$ , the storage life can be calculated by substituting different temperature based on the relation.

**Key words:** dynamic model; storage life; rice bran

全球稻谷产量占粮食总产量的37%,稻谷在加工成精米的过程中要去掉外壳和占总重10%左右的皮层和胚,由皮层和胚构成的米糠是稻谷加工中最有价值的副产品,米糠是稻谷籽粒的精华所在,它集中了大量的营养成分。因此,联合国工业发展组织把米糠称为一种未充分利用的原料<sup>[1]</sup>。随着人们认识的加深和技术的发展,米糠在食品中的应用将有良好的发展前景。

食品的保质期是指食品产出到品质劣变为止,能保持食品品质的时间长度。目前预测食品保质期常见的模型和方法有:以温度为基础的动力学模型、微生物生长模型、低水分食品的防潮包装模型、统计

学方法等<sup>[2-4]</sup>。

食品品质变化的反应很复杂,但人们对食品劣变机制的探究已做了很多工作。在食品工程中,食品劣变一般由化学因素、物理因素、生物因素等引起的变化所导致,其中以化学动力学为基本模型,可以很好地反映这些变化<sup>[5]</sup>。

目前,我国年米糠产量在900万t以上,但米糠的综合利用尚处于初始阶段,仅少部分作为畜牧饲料的原料和榨油<sup>[6]</sup>。本研究采用以温度为基础的动力学模型,分析不同储藏温度下米糠的AV值(acid value, AV)和过氧化值(peroxide value, POV)的变化,探讨在有效储藏期内米糠品质的改变与温度的关系,运用回归分析建立米糠储藏期寿命与温度的化学反应动力学模型,预测不同储藏温度下米

收稿日期:2014-11-22

作者简介:卢慧勇,1989年出生,男,硕士研究生。

通讯作者:曹阳,1958年出生,男,教授。

糠的保质期,对米糠的开发和销售提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

米糠:东方集团提供的稻花香米糠(水分10.64%,粗脂肪18.81%,酸价2.43 mg/g,过氧化值0.100 2 g/100 g);石油醚、氢氧化钾、盐酸、冰醋酸、三氯甲烷、硫代硫酸钠、无水乙醇、95%乙醇、碘化钾等均为分析纯;淀粉指示剂、酚酞指示剂;水为去离子水。

### 1.2 仪器与设备

DGG-9030BD 电热恒温鼓风干燥箱:上海森信实验仪器有限公司;FOSS 2055 粗脂肪测定仪:丹麦福斯分析仪器公司;酸碱滴定仪:北京玻璃仪器有限公司;BSC-400 恒温恒湿箱:上海博讯实业有限公司;FA2104N 型电子分析天平:上海民桥精密科学仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品储藏

将米糠样品分别在温度10、15、20、25、30、35℃及自然温度(自然温度是指不控制温度,随外界温度变化)下储藏,湿度除自然条件(以下简称常态)下不作控制外,均为75%,用7号自封袋分装,密封储藏,每次实验取一小袋。

#### 1.3.2 米糠油的提取

称取米糠样品10 g,置于滤纸杯中,并塞好脱脂棉,置于粗脂肪提取仪的样品位上,加70 ml石油醚(沸程30~60℃),按粗脂肪提取仪预设程序提取得米糠油,供酸价和过氧化值的测定。

#### 1.3.3 AV值的测定

将所提取的米糠油溶解在150 mL中和后的热乙醇溶液中,充分混合,煮沸。用氢氧化钾标准溶液滴定,滴定过程中要充分摇动。至溶液颜色发生变化,并且保持15 s不褪色,即为滴定终点。记录氢氧化钾标准溶液的体积V。

#### 1.3.4 POV值的测定

将所提取的米糠油置于150 mL锥形瓶中,加30 mL冰乙酸—三氯甲烷混合溶液溶解,加塞摇动至油样溶解;加入2 g碘化钾,加塞,置于暗处反应10 min;加1.5 mL淀粉指示剂,用0.01 mol/L硫代硫酸钠溶液滴定上述溶液,不断摇动使所有的碘从溶剂层释放出来,逐滴添加滴定液,至蓝色消失,即

为终点<sup>[7-9]</sup>。

### 1.4 动力学模型的建立

食品的变质程度取决于其化学反应速度的快慢,化学反应速度又是温度和时间的函数。因此可以通过建立以温度为基础的动力学模型,用于预测米糠的保质期。

假设环境因素的影响忽略不计,建立以反应物浓度效应为基础的简单反应方程,大多数食品的品质劣变可以用定量的、期望的品质指标A(如营养素或者特征风味)的损失或不期望的品质指标B(异味或褪色)的形成来表示<sup>[10-11]</sup>:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \quad -\frac{d[B]}{dt} = k'[B]^{n'}$$

式中:k和k'为反应速率常数;n和n'为反应级数。A或B经过适当转换后可表示为时间t的函数F(A或B)=kt,F(A或B)为食品的品质函数,不同反应级数对应不同的函数表达式。

$$F(A) = kt \tag{1}$$

式中:F(A)为食品的品质函数;k为反应速度常数;t为食品的储藏时间。

不同的反应级数对应的不同函数表达式如表1所示。

表1 不同反应级数的食品品质函数的形式

| 反应级数      | 0      | 1      | n  |
|-----------|--------|--------|--|
| 品质函数 F(A) | A - A0 | lnA/A0 | 1/(n-1)(A <sub>0</sub> <sup>1-n</sup> - A <sup>1-n</sup> ) |

若食品的某种品质的变化是由某种化学反应或微生物生长引起的,该品质变化表示的储藏寿命数据多遵循0级(如冷冻食品的整体品质,美拉德褐变)或1级模式(维生素损失,氧化引起的褪色,微生物生长和失活)。对于0级模式,采用线性坐标可得到一条直线;对于1级模式,采用半对数坐标也能得到一条直线;对于2级模式,1/A或1/B对时间作图得到一条直线。根据少数的几个测定值和线性拟合的方法就可求得上述级数,并求得F(A)中各参数的值,然后通过外推求得货架寿命终端Ts时的品质As(或Bs),也可计算出品质达到任一特定值时的贮藏时间和任一贮藏时间t<sup>[12]</sup>。

米糠在储藏过程中理化指标的降低是由氧化酸败引起,其反应规律符合化学动力学规律,油脂的氧化过程遵循一级化学反应<sup>[13]</sup>。其品质函数可用以

下指数函数表示:

$$\ln A/A_0 = kt, \text{ 即 } A = A_0 e^{kt} \quad (2)$$

式中:  $A$  为食品质量参数值;  $A_0$  为食品初始质量参数值;  $k$  为反应速度常数;  $t$  为储藏时间。

由(1)式可知,对一定的变质程度,速度常数反比于达到一定品质劣变程度的时间,此规律可一直持续到品质变化到不能接受的时间  $t$ ,即货架寿命也可表示为:

$$\ln t_n = bT + a \quad (3)$$

式中:  $t_n$  为保质期;  $T$  为温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $ab$  为常数。

## 2 结果与分析

### 2.1 储藏时间对米糠 AV 值的影响

从图1可以看出,随着储藏时间的延长,不同储藏温度的 AV 值均成上升趋势,且储藏温度越高, AV 值随储藏温度的升高而增大。

通过对数据的分析,可知米糠的 AV 值与温度变化符合指数增长趋势。修正个别数据进行回归分析,得到不同温度下 AV 值的动力模型表达式,根据表达式计算出各储藏温度下相同保质期对应的不同储藏时间(见表2)。

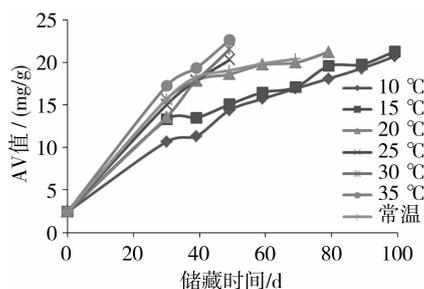


图1 储藏时间对米糠 AV 值的影响

表2 AV 值的动力学表达式及保质期终点对应的储藏时间

| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 表达式                       | $R^2$   | R       | 保质期终点对应的储藏时间/d |
|------------------------|---------------------------|---------|---------|----------------|
| 10                     | $A_1 = 4.3559e^{0.015t}$  | 0.781   | 0.883 7 | 104            |
| 15                     | $A_2 = 4.8394e^{0.0146t}$ | 0.713 5 | 0.844 7 | 102            |
| 20                     | $A_3 = 4.2551e^{0.0205t}$ | 0.738 1 | 0.859 1 | 78             |
| 25                     | $A_4 = 2.6349e^{0.039t}$  | 0.967   | 0.983 4 | 54             |
| 30                     | $A_5 = 2.6328e^{0.0397t}$ | 0.968 9 | 0.984 3 | 54             |
| 35                     | $A_6 = 2.6666e^{0.0399t}$ | 0.961   | 0.980 3 | 54             |
| 常温                     | $A_7 = 3.5431e^{0.0265t}$ | 0.814 9 | 0.902 7 | 66             |

当  $\alpha = 0.05$  时,  $10^{\circ}\text{C}$ 、 $15^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值为  $R_{1\min} = 0.631$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值为  $R_{2\min} = 0.706$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $35^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值为

$R_{3\min} = 0.878$ , 常态下相关系数临界值为  $R_{4\min} = 0.754$ 。由  $R(A_1) > R_{1\min}$ ,  $R(A_2) > R_{1\min}$ ,  $R(A_3) > R_{2\min}$ ,  $R(A_4) > R_{3\min}$ ,  $R(A_5) > R_{3\min}$ ,  $R(A_6) > R_{3\min}$ ,  $R(A_7) > R_{4\min}$ , 即上述3个温度下 AV 值的指数回归方程与实验数据均拟合较好。Rmin 值可在相关系数临界值表中查到。

### 2.2 储藏时间对米糠 POV 值的影响

图2可以看出,随着储藏时间的延长,各温度对应的米糠 POV 值均成上升趋势,且储藏温度越高, POV 值增幅越大。

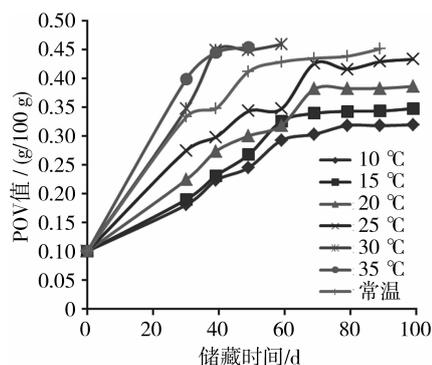


图2 储藏时间对米糠 POV 值的影响

通过对数据的分析,可知米糠的 POV 值与温度变化符合指数增长趋势。修正个别数据进行回归分析,得到不同温度下 POV 值的动力模型表达式,根据表达式计算出各储藏温度下保质期终点对应的储藏时间(见表3)。

表3 POV 值的动力学表达式及保质期终点对应的储藏时间

| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 表达式                       | $R^2$   | R       | 保质期终点对应的储藏时间/d |
|------------------------|---------------------------|---------|---------|----------------|
| 10                     | $P_1 = 0.1265e^{0.0092t}$ | 0.845 9 | 0.919 7 | 101            |
| 15                     | $P_1 = 0.1296e^{0.0092t}$ | 0.829 8 | 0.910 9 | 101            |
| 20                     | $P_1 = 0.1388e^{0.0102t}$ | 0.817 5 | 0.904 2 | 101            |
| 25                     | $P_1 = 0.1497e^{0.0106t}$ | 0.781 5 | 0.884 0 | 101            |
| 30                     | $P_1 = 0.1584e^{0.0119t}$ | 0.703 4 | 0.838 7 | 89             |
| 35                     | $P_1 = 0.1081e^{0.0275t}$ | 0.945 5 | 0.972 4 | 53             |
| 常温                     | $P_1 = 0.1586e^{0.0119t}$ | 0.703 4 | 0.838 7 | 88             |

当  $\alpha = 0.05$  时,  $10^{\circ}\text{C}$ 、 $15^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值为  $R_{1\min} = 0.631$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值为  $R_{2\min} = 0.811$ ,  $35^{\circ}\text{C}$  的相关系数临界值  $R_{3\min} = 0.878$ , 常态下相关系数临界值为  $R_{4\min} = 0.666$ 。由  $R(P_1) > R_{1\min}$ ,  $R(P_2) > R_{1\min}$ ,  $R(P_3) > R_{1\min}$ ,  $R(P_4) > R_{1\min}$ ,  $R(P_5) > R_{2\min}$ ,  $R(P_6) > R_{3\min}$ ,  $R(P_7) > R_{4\min}$ , 即上述3个温度下 POV 值的指数回归方程与

实验数据均拟合较好。

### 2.3 米糠保质期的感官评定及保质期终点的判定

采取感官评定的方法对稻花香米糠保质期的终点进行判定,记录对稻花香米糠的接受等级不低于三级的人数,当此人数占总人数的60%时,即为保质期终点,并记录保质期终点所对应的储藏天数、AV值、POV值。

#### 2.3.1 感官评定方法

将不同温度下储藏的稻花香米糠,置于对应编号的培养皿中。每隔10天进行一次感官评定实验,随着时间的推移,判断评价人员对稻花香米糠的喜欢程度。

#### 2.3.2 感官评定标准

表4 感官评定标准等级

| 米糠粉接受等级 | 等级内容 | 评价标准                      |
|---------|------|---------------------------|
| 1       | 喜欢   | 对所闻到的味道产生喜悦的感觉;           |
| 2       | 可以接受 | 无明显的喜悦,但还是比较舒服,乐于食用;      |
| 3       | 勉强接受 | 虽然存在轻微不舒服的感觉,但还是处于可食用的范畴; |
| 4       | 轻微厌恶 | 产生不舒服的感觉,需要选择性食用;         |
| 5       | 不能接受 | 完全不愿意食用。                  |

#### 2.3.3 评定小组人员

评定小组由10位评价人员组成,均为无经验消费者型评价员。

无经验消费者型,这一类型的食品感官评价分析人员仅仅从自身的主观愿望出发,评价是否喜欢或接受所评价的样品机喜欢与接受的程度。这一类人员不对产品的具体属性或属性间的差别做出评价。一般是在实验室小范围内进行感官分析,由与所实验样品有关的人员组成,无须经过特定的筛选和训练程序,根据情况轮流参加感官分析评价实验<sup>[14]</sup>。

#### 2.3.4 感官评定结果及保质期终点参数

表5 感官评定结果及保质期终点参数

| 储藏温度/℃ | 消费者型评价人员对米糠粉接受程度不低于3级的人占到总数的60%时 |            |               |
|--------|----------------------------------|------------|---------------|
|        | 储藏时间/d                           | AV值/(mg/g) | POV值/(g/100g) |
| 10     | 99                               | 20.7307    | 0.3194        |
| 15     | 99                               | 21.3191    | 0.3472        |
| 20     | 79                               | 21.2656    | 0.3858        |
| 25     | 49                               | 20.3038    | 0.4326        |
| 30     | 49                               | 21.5573    | 0.4586        |
| 35     | 49                               | 22.6708    | 0.4531        |
| 常态     | 69                               | 20.4307    | 0.4507        |

### 2.4 米糠保质期的计算

#### 2.4.1 米糠保质期终点的判定依据及米糠保质期实验值的计算

在感官评定实验中,当消费者型评价人员对米糠不接受并开始厌恶的人占到总数的60%时,即达到保质期终点。此时所对应的品质即为保质期的品质临界值。因此,将此时所对应的米糠品质参数 $AV \leq 21 \text{ mg/g}$ ,  $POV \leq 0.45 \text{ g/100 g}$ (两者缺一不可)定义为判定米糠保质期终点的依据,此时所对应的米糠储藏时间即为米糠保质期的实验值(见表6)。

#### 2.4.2 米糠保质期理论值的计算

将米糠保质期终点对应的AV值和POV值分别代入表2、表3各表达式,计算得不同条件下米糠的保质期理论值(见表6)。

表6 不同温度下米糠的保质期的实验值与理论值

| 储藏温度/℃ | 实验值/d | 理论值/d |
|--------|-------|-------|
| 10     | 99    | 101   |
| 15     | 99    | 101   |
| 20     | 79    | 78    |
| 25     | 49    | 54    |
| 30     | 49    | 54    |
| 35     | 49    | 53    |
| 常态     | 69    | 66    |

### 2.5 米糠保质期与储藏温度间的相关性分析

对产品保质期与温度进行进一步回归分析,结果显示两者存在高度相关的对数关系,米糠保质期的对数(ln $t$ )与储藏温度( $T$ )之间的关系如图3所示。

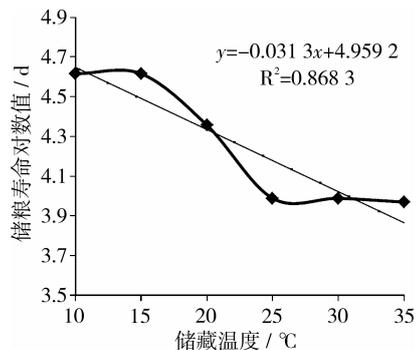


图3 米糠保质期与储藏温度之间的关系

从图3可以看出米糠保质期的对数(ln $t$ )与储藏温度( $T$ )之间存在线性关系,且拟合的方程 $R^2$ 达到0.8683,表明其线性关系非常显著。转化为温度

和保质期的方程,表达式如下:

$$\ln t = -0.0313T + 4.9592 \quad (4)$$

由(4)式可预测储藏在不同温度下米糠的保质期。

### 3 结论

米糠在存放过程中,过氧化值随温度的升高而增大,温度越高,过氧化值升高得越快,相同时间内氧化程度越高,保质期越短;酸价随温度升高而升高,温度越高,酸价升高得越快,相同时间内油脂酸败程度越严重,保质期越短。米糠货架寿命( $t$ )与温度( $T$ )之间的关系为: $\ln t = -0.0313T + 4.9592$ ,相关性显著。由化学反应动力学模型可以得出:当储藏条件为低温及准低温( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),湿度为75%时,米糠的保质期为101天;当储藏条件为温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度75%时,米糠的保质期为78天;当储藏条件为不控温不控湿时,米糠的保质期为66天;当储藏条件为温度不低于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、湿度75%时,米糠的保质期为53天。

实验证明,为了延长保质期,应将米糠储藏在低温及准低温下;不同湿度对米糠品质及米糠保质期的影响,有待进一步研究。米糠的应用前景广阔,对米糠保质期模型的研究一定会对米糠的储藏及销售起到指导作用。

#### 参考文献:

[1] 吕莉. 米糠作为食品原料的品质分析与评价[J]. 食品科技,

1994-2012: 25-26.

- [2] 曹悦, 陆利霞, 熊晓辉. 食品货架期预测新技术进展[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(5): 165-168.
- [3] 余亚英, 袁唯. 食品货架期概述及其预测[J]. 中国食品添加剂, 2007, (5): 76-78.
- [4] 金国斌. 包装商品保质期(货架寿命)的概念、影响因素及确定方法[J]. 出口商品包装: 软包装, 2003, (4): 49-51.
- [5] 余晓琴, 车晓彦, 张丽平. 食品货架寿命预测[J]. 食品研究与开发, 2007, 28: 83-87.
- [6] 王雪雅, 李文馨, 肖蓓, 等. 不同等级米糠的品质评价[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(6): 183-186.
- [7] 李万军, 程兴杰, 李雅莲, 等. 对现行标准《动植物油脂过氧化值测定》有关问题的讨论[J]. 粮油仓储科技通讯, 2010.
- [8] 杨琳, 陈青俊, 王庆旗, 等. 乳粉中过氧化值测定方法的研究[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(9): 47-49.
- [9] 程建华, 冉莉, 王德谦, 等. 饲料过氧化值测定方法的研究[J]. 饲料研究, 2005, 7: 40-43.
- [10] 王璋, 许时婴, 江波, 等. 食品化学(第三版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 4-5.
- [11] 李娟, 张丽萍, 张蕾, 等. 动力学理论预测食品包装货架寿命模型的研究[J]. 包装工程, 2009, 12: 118-120.
- [12] 万忠民. 不同储藏温度下植物油的品质劣变[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(2).
- [13] FRITSCH C W, GALE JA. Hexanal as a measure of rancidity in Low Fat Foods[J]. J Amer Oil Chem Soc, 1996, 54: 225-228.
- [14] 徐树来, 王永华. 食品感官分析与实验(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 29-30. 完