

低温解除后大米储藏品质的变化及相关性分析

周显青, 王铃钊, 张玉荣, 伦利芳, 张志超, 崔岩可

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 为研究低温解除后大米储藏品质的变化规律, 模拟我国大米主消费区的环境条件(35 ℃, 80% RH 和 30 ℃, 70% RH), 并以常温储藏为对照, 进行贮藏试验。通过测定丙二醛含量、脂肪酸值、降落数值、电导率、过氧化物酶活性等储藏品质指标探讨低温解除后大米品质的变化规律, 并对各指标之间及其与食味值的相关性进行分析, 建立食味值预测模型。结果表明: 低温储藏解除后大米多酚氧化酶活性和过氧化物酶活性随着时间的延长均逐渐减小; 脂肪酸值、电导率和降落数值则呈现逐渐升高的趋势; 丙二醛含量变化不稳定, 先升高后降低。高温高湿(35 ℃, 80% RH 和 30 ℃, 70% RH)条件下品质指标变化速率相对较快, 不宜于大米的储藏; 在 35 ℃、80% RH 和 30 ℃、70% RH 和常温条件下大米的货架期分别为 75 d, 100 d 和 175 d。对建立的大米储藏品质预测模型进行验证, 验证试验表明所建模型是可靠的。

关键词: 大米; 解除低温; 模拟储藏; 品质; 变化; 相关性

文章编号: 1673-9078(2014)6-42-46

Storage Quality Changes and Correlation Analysis of Rice after Low Temperature Released

ZHOU Xian-qing, WANG Ling-zhao, ZHANG Yu-rong, LUN Li-fang, ZHANG Zhi-chao, CUI Yan-ke
(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the quality changes of rice after low temperature storage, the quality indexes, such as malondialdehyde content (MDAC), fatty acid value (FAV), falling number, electrical conductivity rate (ECR), peroxidase (POD) and polyphenoloxidase (PPO) were measured for samples stored in the stimulated high temperature environments of the typical rice storage areas in China (35 ℃, 80% RH and 30 ℃, 70% RH), and rice stored at ambient temperature was used as the control. Then the correlation between quality indexes and eating quality of rice were analyzed and a prediction model for eating value was established. The results showed that after low temperature storage was released, the activity of POD and PPO decreased with the time prolonging, while the FAV, ECR and the falling number increased. The MDAC of rice increased at first and then decreased. Under the stimulated conditions, the rice quality changed fast, which was not suitable for rice storage. The shelf-life of rice in the 35 ℃ with 80% RH, 30 ℃ with 70% RH conditions and ambient temperature was 75 d, 100 d and 175 d, respectively. The verification test of rice quality showed that the model was credible.

Key words: rice; released from low temperature; simulation storage; quality; change; correlation

世界上60%的人口以大米为主食, 大米是主要的膳食来源, 可为人们提供能量和营养物质^[1]。大米也是我国重要的城市应急储备粮之一, 大米的储藏品质关乎国计民生, 因此大米的保鲜储藏是十分重要的。大米储藏保鲜方式主要有低温储藏、化学储藏、气调储藏和常温储藏等。在我国南方, 大米的主要存储方式是低温储藏, 然而大米在流通消费环节和加工过程中必须解除低温, 以常温的形式存在。东北大米南运

收稿日期: 2014-01-09

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助项目(2006BAD08B04-03)

作者简介: 周显青(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事谷物科学及产后加工利用

通讯作者: 张玉荣(1967-), 女, 教授, 主要从事农产品储藏与品质分析

时也会遇到这一问题, 需要从低温环境转到常温的环境和高温的环境中进行流通^[2]。因此对低温储藏解除后大米储藏品质变化的研究具有深远的现实意义。目前国内外关于大米低温储藏过程中品质变化的研究较多。付鹏程等^[3]研究了大米在低温储藏过程中品质的变化规律, 指出低温(15 ℃)条件下可安全储藏1年。Zhongkai等^[4]研究发现与37 ℃储藏温度下的大米相比, 低温(4 ℃)条件下的大米在蒸煮时吸水率较低, 溶液PH较高, 米饭的粘度和硬度较高。Chan-Eun Park等^[5]研究了低温和高温储藏对大米理化性质的影响。Kanithatananuwong等^[6]研究了不同温度条件对大米性质的影响, 研究显示低温储藏下的大米蒸煮后较柔软, 适宜东亚和东南亚人群消费。Tiago André Kaminski等

^[7]对比研究了大米的低温和高温储藏发现高温条件下大米的蒸煮品质、糊化特性及感官特有较显著的变化,说明高温会促进大米的老化,低温储藏则有助于延缓大米的老化。而关于低温解除后大米储藏品质变化规律的研究报道较少。本文模拟我国大米主消费区的环境条件,对解除低温后大米的丙二醛含量、脂肪酸值、降落数值、电导率、过氧化物酶等品质特性指标进行测定与分析,并研究各品质指标与大米食味值之间的相关性,在上述基础上建立食味值的预测方程,低温储藏解除后大米储藏货架期的预测提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 试验材料

空育 131 大米(粳米):佳木斯益海嘉里粮油工业有限公司。生产日期为 2012 年 1 月 6 日,大米样品前期置于在实验室海尔冰柜,温度设置为 1~5 ℃,低温储藏时间从 2012 年 2 月至 2012 年 5 月,一共为 4 个月。

1.2 主要试剂

无水乙醇和 95%乙醇,天津市天九化学试剂有限公司;三氯乙酸、邻苯二酚、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠和邻苯二甲酸氢钾,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钾、氢氧化钠和过氧化氢,洛阳昊华化学试剂有限公司;愈创木酚,天津市光复精细化工研究所;硫代巴比妥酸,国药集团化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯。

1.3 主要仪器及设备

722S 分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;JXFM110 锤式旋风磨,上海嘉定粮油食品有限公司;BS210S 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;YXJ-3 调速离心机,江苏石化仪器厂;PQX 多段可编程人工气候箱,宁波东南仪器有限公司;JLZ 降落数值仪器,杭州天成光电有限公司;DDS-11At 电导率仪,上海雷磁新泾仪器有限公司。

1.4 主要试验方法

1.4.1 模拟储藏试验

参照文献^[8]样品从冰柜取出后用纱布包装成袋,每袋约 500 g,放入人工气候箱进行模拟储藏。依据中国典型储粮区域环境的年平均温、湿度,人工气候箱温、湿度的参数设定为 35 ℃, 80% RH 和 30 ℃, 75% RH 并以常温储藏(均温 20 ℃, 实测湿度为 30%~70% RH)

作为对照。每隔 25 d 取样测定各指标。

1.4.2 品质指标测定

过氧化物酶活性测定参照文献^[9];降落数值参照 GB/T 10361-1989 测定;脂肪酸值按 GB/T 20569-2006 测定;电导率和丙二醛含量的测定参照文献^[9]。

食味值参考 GB/T 15682-2008 附录 B 测定。

1.5 数据处理

相关性分析采用 SPSS 数据处理软件处理分析。储藏品质评价模型的建立采用 DPS 数据处理软件,多元逐步回归分析,通过步骤“多元分析-回归分析-逐步回归”完成。

2 结果与amp;讨论

2.1 模拟储藏过程中各品质指标及食味值的变化

POD 是活性氧防御系统的保护酶,可降低活性氧对大米品质的损害程度。大米籽粒在储藏过程中会产生有害的过氧化物,抑制酶的活性。酶活性的降低会导致大米籽粒内过氧化物的生成与消除速度不平衡,使过氧化物在大米细胞内大量积累,加速大米的陈化,影响大米品质。

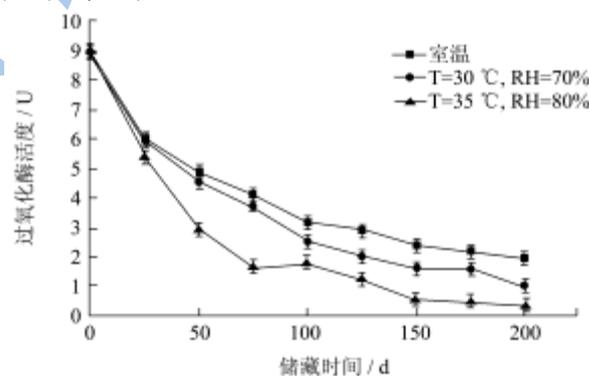


图 1 过氧化物酶活动度随储藏时间的变化

Fig.1 The change of peroxidase activity along with the time

图 1 显示,在各储藏条件下,随着储藏时间的延长,低温储藏解除后的大米的 POD 活性随时间的延长均迅速降低,前 75 d 的降低速度较快。大米低温储藏解除后,由于环境温、湿度的突然波动对大米过氧化物酶活性有较大的影响,这与周显青等^[10]关于不同储藏条件下过氧化物酶活性变化的研究一致。低温解除后的大米,在 200 d 的储藏期内,储藏在 35 ℃, 80% RH 和 30 ℃, 75% RH 条件下大米样品的 POD 活性变化速率和幅度均较大,变化范围分别为 8.9 U~0.3 U 和 8.9 U~1.1 U,室温自然储藏条件下,其酶活性的变化

相对较慢,变化范围是 8.9 U~2.0 U。储藏 75 d 时, 35 °C, 80% RH 条件下 POD 比 30 °C, 70% RH 和室温分别低 60% 和 56%。

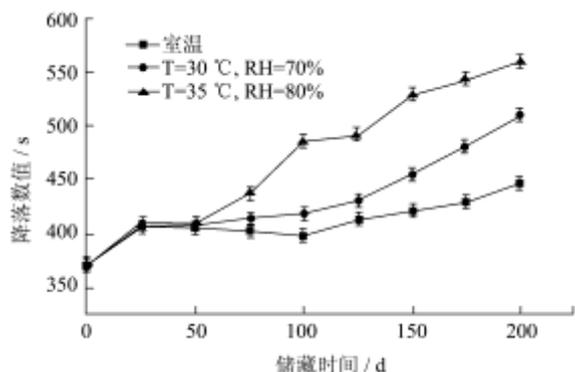


图 2 降落数值随储藏时间的变化

Fig.2 The change of falling number along with the time

谷物降落数值可反映出 α -淀粉酶的活性,其值越大说明 α -淀粉酶的活性越小,因此可根据淀粉酶的活力变化判断大米品质的变化。 α -淀粉酶对粮食的食用品质影响很大,陈米煮饭不如新米饭好吃,其原因之一是陈米中的 α -淀粉酶活性丧失,使米饭香味、粘性和柔性下降。

图2显示,在各储藏条件下,低温储藏解除后的大米降落数值随储藏时间的延长一直增加,即储藏过程中大米 α -淀粉酶的活性一直在减小,这与周显青等^[10]模拟典型储粮环境下大米品质指标的变化及其差异性分析中的研究相似,但与之不同的是三种条件下的降落数值增加先慢后快50 d前酶活性减小速率较为缓慢,分析可能原因为经过低温储藏大米内新陈代谢活动较弱,陈化速率受到抑制, α -淀粉酶活性丧失较慢,因此低温解除初期出现降落数值增加缓慢的现象。

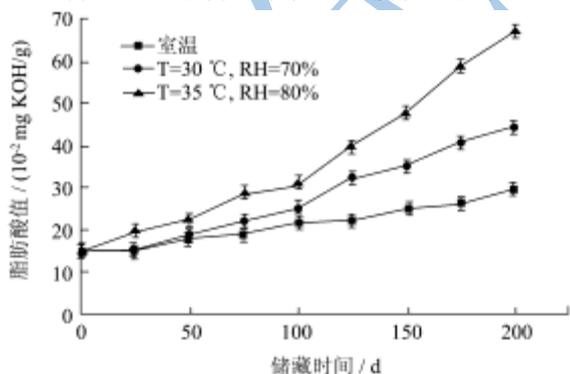


图 3 脂肪酸值随储藏时间的变化

Fig.3 The change of fatty acid value along with the time

脂肪酸值是衡量大米储藏品质的重要指标,它能反映大米的劣变程度。在存放过程中,大米中的脂类易会发生水解反应,生成甘油和游离的脂肪酸,脂肪酸经过一系列的反应又会生成小分子的醛酮,产生刺激的气味,影响大米食味品质。由图 3 可知,在各模

拟储藏条件下,大米的脂肪酸值随着储藏时间的延长一直呈现增加的趋势,在 35 °C, 80% RH 条件下,脂肪酸值增加速度最快。35 °C, 80% RH 和 30 °C, 70% RH 两种条件下,脂肪酸值在 100 d 后的增加速率高于 100 d 前的增加速率。室温储藏环境中大米脂肪酸值变化较为平缓。这与周凤英等^[11]的研究相似,但与之不同的是储藏初期各条件下脂肪酸值的上升相对较缓慢,分析可能原因为大米刚从低温环境取出时,脂肪酸酶的活性较低,脂肪酸值的增加较缓慢。随后,随着储藏时间的延长,脂肪酸酶的活性逐渐恢复,脂质氧化速率变快,脂肪酸值增加速率变快。

由图 3 可知,在 75 d, 100 d 和 175 d 时, 35 °C, 80% RH, 30 °C, 70% RH 和常温条件下储藏的大米的脂肪酸值分别为 0.28 mg KOH/g, 0.25 mg KOH/g, 0.26 mg KOH/g 均超出了大米安全储藏期限值 0.25 mg KOH/g; 因此,就脂肪酸值而言,大米解除低温储藏后,在 35 °C, 80% RH, 30 °C, 70% RH 和常温条件下的货架期分别应不超过 75 d, 100 d 和 175 d。

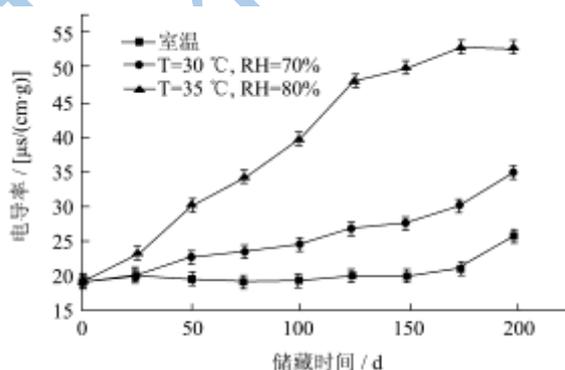


图 4 电导率随储藏时间的变化

Fig.4 The change of electrical conductivity rate along with the time

大米经过浸泡后,其中的电解质会渗出,细胞膜的完整性越差,电解质渗漏的越多,浸泡液的电导率就会越高。因此,大米浸泡液的电导率可反映出大米细胞膜被破坏的程度。

图4显示,不同储藏条件下,大米浸泡液的电导率总体保持上升的状态,这同周显青等^[9]研究结果相似。但储藏初期增加较为缓慢,分析前人研究出现不同现象的可能原因为低温储藏时细胞内的膜脂化反应被抑制,低温解除后膜脂化反应逐渐启动,但初期反应速率较缓慢,对细胞膜的损害程度较小,电解质渗透较缓慢,从而出现电导率缓慢上升的现象。

在 35 °C、80% RH 条件下,其电导率增长最快,在 200 d 内增加了 33.5 μs/(cm·g);而在 30 °C、70% RH 和室温条件下,其电导率变化趋势较慢,分别增加了 16 μs/(cm·g)和 6.6 μs/(cm·g)。在相同储藏时间时,温度和

湿度越高,大米浸泡液的电导率越高,说明此高温高湿条件下大米细胞容易受到损坏,大米易发生变质。大米电导率增加原因可能是由于大米的陈化过程中膜脂中的不饱和脂肪酸受到活性氧自由基的攻击启动膜脂质过氧化反应,使细胞膜上的磷脂分子变得疏松且不整齐导致细胞膜完整性的丧失,致使细胞电解质向外渗漏,浸泡液的电导率增加。

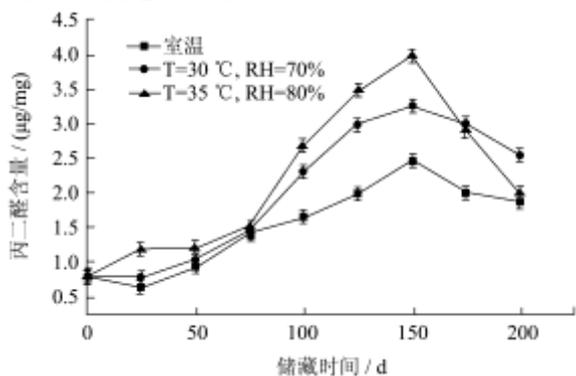


图5 丙二醛含量随储藏时间的变化

Fig.5 The change of malondialdehyde content along with the time

大米的脂类物质会水解产生游离脂肪酸,又被脂肪氧化酶氧化产生氢过氧化物,最终分解生成MDA^[12]等小分子化合物。MDA含量的多少可反映出大米膜质氧化的程度。

由图5可看出,30 °C,70% RH和35 °C,80% RH条件下,丙二醛含量先增长后下降,且前者的变化速率小于后者。室温条件下大米的丙二醛含量变化趋势较平缓。这与Robert R等^[13]研究中丙二醛的变化趋势相似。但与之相比,本研究中储藏初期MDA的增加较缓慢。在低温储藏条件下,大米皮层中的脂质过氧化反应微弱,产生的丙二醛较少,所以在低温解除初期丙二醛增加缓慢。随后,脂质氧化反应速率加快,加速了大米中的脂类物质被分解成游离脂肪酸进一步降解成MDA的进程,丙二醛含量增加较快。150 d后丙二醛含量下降是由于大米细胞死亡,细胞内的各种酶活性下降,游离脂肪酸的不饱和成分氧化现象明显减少,导致丙二醛含量的降低。此外由于醛酮类物质具有挥发性,这也是导致MDA含量先上升又下降的原因。

大米的食味品质是指大米蒸煮后米饭的外观、气味、味道、黏度、弹性等特性的综合评价。图6为在不同条件储藏过程中低温解除后大米米饭感官评分的变化曲线。由图6可知,随着储藏时间的延长,米饭的感官品质均呈现持续下降趋势。35 °C、80% RH条件下,食味评分值下降速率最快,200 d内下降了43.5%,在75 d时食味评分值下降到了60分。30 °C,70% RH和常温条件下的食味评分值在200 d内分别

下降了41.1%和35.9%,且在150 d和175 d之后食味评分达到不宜储标准(60分)。室温条件下的大米食味评分下降较为缓慢。分析可能原因为储藏过程中大米理化指标的改变引起大米品质劣变,从而影响大米的食味品质,也可能是由于虫害和霉菌的作用,致使米饭的食味品质下降。

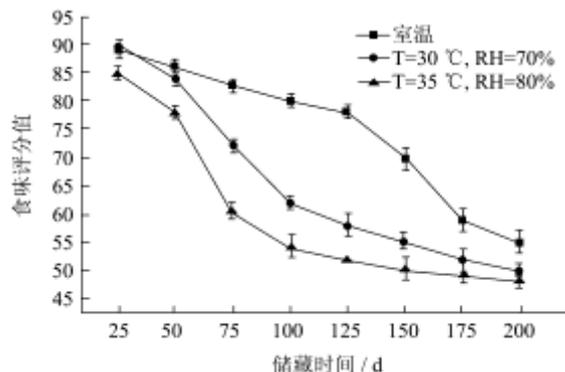


图6 食味综合评分值随储藏时间的变化

Fig.6 The change of eating quality value along with the time

2.2 食味值与理化指标间相关性分析

运用SPSS软件对各储藏条件下食味值和理化指标之间的相关性进行分析,见表1。

表1 大米理化指标与食味品质相关性分析

Table 1 The correlation analysis between physical and chemical indicators and eating quality

储藏条件	脂肪酸值	降落数值	过氧化酶	电导率	丙二醛含量
室温	-0.815**	-0.467*	0.137	-0.288	-0.417*
30 °C, 70%RH	-0.955**	-0.726**	0.105	-0.326	-0.856**
35 °C, 80%RH	-0.926**	-0.882**	0.235	-0.476*	-0.702**

注:**表示在0.01水平显著(一尾检验, P<0.01); *表示在0.05水平显著(一尾检验, P<0.05)。

由表1可看出,3种条件下,食味值与各理化指标都有一定相关性。食味值与脂肪酸值在三种条件下的相关系数分别为-0.815、-0.955、-0.926均成极显著负相关,由此可见,随脂肪酸值的增加大米食味品质会急剧下降;降落数值、丙二醛在室温条件下与食味值的相关系数分别为-0.467和-0.417均成显著负相关,在30 °C、70% RH和35 °C、80% RH条件下均成极显著负相关。电导率和过氧化酶活度对米饭的食味值也有一定程度的影响,但不如丙二醛、降落数值、脂肪酸值等指标的影响显著。

2.3 大米储藏品质预测模型的建立

根据表 1 数据处理得出的结果, 选择指标: 降落数值(X_3)、电导率(X_1)、脂肪酸值(X_2)和丙二醛(X_6)作为自变量, 并以米饭最终的食味值作为因变量采用多

元逐步线性回归分析方法建立数学模型, 试验数据处理结果见表 2 所示。

表 2 大米储藏品质回归数学模型的建立

Table 2 The establishment of regression mathematical model based on the rice storage quality

模型	引入变量因子	R 值	调整 R 值	F 值	最优回归数学模型的建立
1	X_2, X_6	0.97699	0.97505	251.8196	
2	X_3, X_2, X_6	0.98262	0.98033	214.7769	$Y=138.28-0.310X_5-4.79X_6-0.11X_3$
3	X_3, X_1, X_2, X_6	0.98623	0.98206	118.5397	

试验在回归分析过程中, 回归方程引入的变量因子越多, R 值越大, 由表 2 结果可知, 在引入 3 个因子之后, R 值增长不明显, 考虑到实验测定过程中样品指标测定数目越多, 成本越高, 所以选择引入 3 个变量因子, X_3 、 X_5 和 X_6 , 建立回归数学模型: $Y=138.28-0.310X_5-4.79X_6-0.11X_3$ 。

2.4 预测模型的验证

预测大米样品在不同储藏条件下的米饭蒸煮食味值, 并与实际测定米饭食味值进行比较, 用食味实测值为纵坐标, 预测值为横坐标, 根据数据的相关性验证预测模型的可靠性, 结果见图 7。

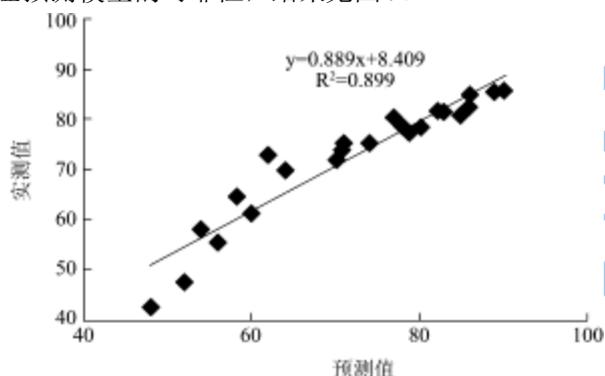


图 7 预测值与测定值

Table 7 Predicted and experimental value

由图 7 可知, 预测值与实测值之间的相关系数为 $R=0.948$, 说明采用模型预测的大米蒸煮食味值与实际测定的米饭蒸煮食味值之间具有极显著相关性, 证明预测结果可靠。

3 结论

低温解除后的大米样品, 在三种不同的储藏条件下放置 200 d, 随着储藏时间的延长测得其品质指标变化如下:

3.1 大米的过氧化物酶和 α 淀粉酶的活性均呈现降低的趋势, 且在较高的温湿度下, 酶的活性降低较快。大米的脂肪酸值、电导率整体呈现升高的趋势, 在较高的温、湿度条件下上升较快; 丙二醛含量则随储藏

时间先上升后下降。

3.2 综合脂肪酸值和食味值两个指标, 得出低温解除后大米在 30 °C, 70% RH、35 °C, 80% RH 和常温三种储藏条件下的货架期分别为 75 d, 100 d 和 175 d。

3.3 三种储藏条件下脂肪酸值、丙二醛含量、降落数值与食味值的相关性均较显著, 可以用来反应大米的食味值变化。

3.4 建立回归数学模型: $Y=138.28-0.310X_5-4.79X_6-0.11X_3$, 可以很好的预测大米的品质, 通过验证表明这种模型是可靠的。

参考文献

- [1] Wei C, Kwon O Y, Liu X, et al. Protein profiles of major Korean rice cultivars [J]. Journal of Food Science and Nutrition, 2007, 12(1): 103-110
- [2] 周显青. 稻谷精深加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
ZHOU Xian-qing. Rice deep processing technology [M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2006
- [3] 付鹏程, 叶真洪, 陈兰. 大米低温储藏品质变化规律研究[J]. 粮食储藏, 2010, 1: 17-20
FU Peng-cheng, YE Zhen-hong, CHEN Lan. Change law of rice quality in low temperature storage [J]. Grain Storage, 2010, 1: 17-20
- [4] Zhongkai Zhou, Kevin Robards, Stuart Helliwell. Et al. Effect of storage temperature on cooking behaviour of rice [J]. Food Chemistry, 2007, 105: 491-497
- [5] Chan-Eun Park, Yun-Sook Kim, Kee-Jai Park, et al. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures [J]. Journal of Stored Products Research, 2012, 48(8): 25-29
- [6] Kanitha Tananuwong, Yuwares Malila. Changes in physicochemical properties of organic hulled rice during storage under different conditions [J]. Food Chemistry, 2011, 125(10): 179-185
- [7] Tiago André Kaminski, Auri Brackmann, Leila Picolli da Silva, et al. Changes in culinary, viscoamylographic and

- sensory characteristics during rice storage at different temperatures [J]. Journal of Stored Products Research, 2013, 53(2): 37-42
- [8] 张玉荣,马继红,周显青,等.充二氧化碳气调解除后大米储藏品质变化研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2013, 34(2):29-33
- ZHANG Yu-rong, MA Ji-hong, ZHOU Xian-qing, et al. Change on storage quality of rice after controlled atmosphere storage with CO₂ [J]. Journal of Henan University of Technology Natural Science Edition, 2013, 34(2): 29-33
- [9] 周显青,张玉荣.储藏稻谷品质指标的变化及其差异性[J].农业工程学报,2008,24(12):238-242
- ZHOU Xian-qing, ZHANG Yu-rong. Changes and differential analysis of the quality indexes of stored paddy [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(12): 238-242
- [10] 周显青,杨文生,张玉荣,等.模拟典型储粮环境下大米品质指标的变化及其差异性分析[J].粮食饲料与工业,2009,5:1-5
- ZHOU Xian-qing, YANG Wen-sheng, ZHANG Yu-rong, et al. Simulation of changes and difference analysis of quality indexes of commercial milled rice under typical storage circumstance [J]. Cereal & Feed Industry, 2009, 5: 1-5
- [11] Chan-Eun Park, Yun-Sook Kim, Kee-Jai Park, et al. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures [J]. Journal of Stored Products Research, 2012, 48: 25-29
- [12] Y Suzuki. Screening and mode of inheritance of a rice (*Oryza sativa*) variety lacking lipoxygenase-3 [J]. Gramma Field Symp, 1995, 33(10): 51-62
- [13] Robert R, Stewart C, Derek B. Lipid peroxidation associated with accelerated aging of soybean axes [J]. Plant Physiol, 1980, 65(2): 245-248
- [10] 周显青,杨文生,张玉荣,等.模拟典型储粮环境下大米品质指