

密閉儲藏糙米脂肪酸度變化之數學模式

Mathematical Model for Changes in Fat Acidity in Brown Rice Stored in Closed Conditions

農復會技士

張 森 富

Abstract

An experiment was conducted on the storage of Calrose brown rice. For investigating the influence of temperature and moisture on fat acidity, the brown rice was stored in open and closed conditions at 0, 24, 48, and 72°F respectively with an initial moisture content of 14.43 per cent.

Petroleum ether was used to extract oils from the brown rice for determining its fat acidity. Fat acidity was expressed as the number of milligrams of potassium hydroxide required to neutralize the free fatty acids in 100 grams of dry brown rice. The determining method is the AACC Approved Method 02-01: Fat Acidity-General Method by American Association of Cereal Chemists.

The moisture content of the brown rice stored in closed conditions remained constant throughout the experimental period, while that of the brown rice stored in open conditions approached equilibrium with the surrounding relative humidity.

Only those stored at 72°F (closed conditions) and 48°F (open conditions) showed a high rate of fat acidity. After 7-month storage, the 72°F samples showed 69.55 acid units and the 48°F ones, 100.93 acid units.

An empirical equation was developed for describing the relationship between the fat acidity, storage temperature, and storage time for the brown rice in a closed storage test. The equation can be written as

$$\ln F = 1.7359 - 0.0116t + (3.743 \times 10^{-3} + 2.583 \times 10^{-5}t)T$$

where F=fat acidity, mg KOH per 100 gm dry brown rice

t=time, days

T=absolute temperature, °R.

一、引 言

在許多國家，尤其是亞洲，以稻米作為主食已經是有相當長的歷史。一般而言，任一地區稻米的生產

是有季節性的，而稻米的需求却是全年連續不斷。為了達到可以供應連續不斷的消費，大部分的稻米便必須儲藏在安全的地方。稻米可用好幾種形態儲藏，例如稻谷、糙米以及白米。本省的稻谷大都散裝儲存，

糙米大都袋裝儲存，白米則暫時儲存以供食用。

安全的儲藏必須保持稻米的質與量。可是任何東西，一經儲藏，也同時是變質的開始。幸而變質的速率可由提供較佳的儲藏環境而加以控制。

二、文 獻 探 討

影響稻米變質速率的因素很多，例如稻米本身的水分含量，儲藏溫度，氧氣含量，稻米最初的品質，微生物與菌類的存在等^{(4, 6)*}。其中以稻米水分含量以及儲藏溫度為最重要的兩個影響因素⁽⁴⁾。經過一段時間的儲藏，任何谷類的水分含量都會與周圍空氣的相對濕度平衡。對於乾燥與儲藏來說，平衡水分含量為一重要特性^(5, 6)。

在儲藏的谷類內可能產生溫差因而導致水分移動。同時谷類內也可能發生由熱區到冷區空氣的移動，因此在某些區域空氣便必須放出水分以保持平衡狀態。於是谷類水分含量上升，假如水分過多，谷類也可能霉爛。

化學反應的速率與溫度之增加成正比^(4, 6)。低溫時，黴類與昆蟲都不易生長。因此低溫儲藏就是水分含量略高也較低水分含量在高溫儲藏較佳及安全。儲藏溫度與谷類的水分含量兩者大致可以決定谷類安全儲藏期的長短。

稻米儲藏時會發生許多種的品質變化，像醣類的變化，蛋白質的變化，脂肪的變化，礦物質的變化，維生素的變化等^(4, 6)。

谷類脂肪由於脂質酶的作用很容易分解為游離脂肪酸及甘油，尤其是在儲藏溫度與谷類水分含量高的時候更有利於分解^(3, 4)。由於黴類分解脂肪的能力強，發霉更會加速脂肪的變化^(4, 7)。在儲藏谷類的各種變化中，脂肪水解比其它醣類，蛋白質等的水解都快。因此，游離脂肪酸的含量常被用來作為谷類儲藏初期變質的一種指標。如果加以適當的處理與解釋，脂肪酸度的確是谷類變質的一種很好的指標^(3, 8, 11)。

脂肪酸度是一種表示脂肪水解的度量，其單位可以為中和1克脂肪中游離脂肪酸所需氫氧化鉀的毫克數表示之。本文所用之單位則為中和100克乾糙米中游離脂肪酸所需氫氧化鉀之毫克數。如此可以省略測定脂肪含量一道手續而簡化試驗，達到優良指標的要求。

三、研 究 目 的

* 括弧內數字為參考文獻之編號。

1. 調查在不同儲藏溫度下糙米脂肪酸度的變化。
2. 探求儲藏時間，儲藏溫度對糙米脂肪酸度變化的影響。
3. 導出可以敘述糙米脂肪酸度變化的數學模式。



圖一 儲藏在 24°F 冷藏室中的糙米 (左 4 瓶)

四、試驗方法與步驟

材料：糙米 (美國加州 Calrose 品種水稻)

時間：1975年 3 月 25 日至 10 月 18 日

地點：美國加州 Davis 加大農工系

儲藏溫度：華氏 0, 24, 48, 72 度

儲藏方式：將糙米各 0.5 公斤分別儲藏於十六個密閉瓶中，圖一為儲藏在華氏 24 度的情形，其它類似。

水分含量之測定：

在 105°C 烤箱中，加熱 3 至 5 克的全粒糙米樣品 12 小時後，測定糙米減少的重量再計算其水分含量，此法得自美國農業部在加州的西區實驗室。

脂肪酸度之測定⁽¹⁾：

1. 試驗設備：糙米粉粹機，美國 40 號標準篩，糙米脂肪抽取裝置，乙醚蒸散裝置，滴定裝置，化學天平與烤箱。
2. 試藥：乙醚，0.02% BAP 溶液 (由同體積之苯 (Benzene) 與 95% 的酒精 (Alcohol) 混合而成，並於每公升加入 0.2 克酚酞 (Phenolphthalein))，0.0178N 氫氧化鉀溶液，0.05% 重鉻酸鉀溶液，0.01% 高錳酸鉀溶液。

3. 標準顏色：

- ① 空白滴定：將 2.5 毫升 0.01% 高錳酸鉀溶液加入 50 毫升的蒸餾水中所成溶液的顏色即為其標準。

- ②酸度滴定：先將足量的 0.05% 重鉻酸鉀溶液加入 50 毫升的蒸餾水中直至與已加入 50 毫升 BAP 溶液之糙米脂肪溶液顏色相同時，再加入 2.5 毫升 0.01% 高錳酸鉀溶液所成溶液之顏色即為其標準。

4. 試驗步驟：

- ①由密閉瓶中取出 40 克的糙米，然後放在粉粹機中粉粹，直至 90% 以上的粉末通過美國 40 號標準篩。再用化學天平量 10 克的糙米粉末以抽取其中的脂肪。
- ②用乙醚連續 16 小時抽取此 10 克糙米粉末中的脂肪。
- ③將已抽取之糙米脂肪中所含乙醚完全蒸發，再加入 50 毫升的 BAP 溶液。
- ④脂肪酸度滴定是用 0.0178 N 的氫氧化鉀溶液滴定糙米脂肪溶液直至顏色與前述標準顏色②相同時為止。
- ⑤空白滴定是用同樣的氫氧化鉀溶液滴定 50 毫升的 BAP 溶液直至顏色與前述標準顏色①相同時為止。
- ⑥脂肪酸度高時，滴定之溶液常會形成乳狀。此時必須再加 50 毫升的 BAP 溶液使得糙米脂肪溶液澄清再繼續滴定。在此情形下，

空白滴定值也須加倍，餘類推。

5. 計算方法：

①水分含量

$$M.C. = \frac{B-C}{B-A} \times 100 \%$$

$$M.C. = \text{水分含量, \% w. b.}$$

A = 皮重, 克

B = 乾燥前總重量 (含皮重), 克

C = 乾燥後總重量 (含皮重), 克

②脂肪酸度

$$F = \frac{(T-n \times B) \times 10}{100-W} \times 100$$

F = 脂肪酸度, 每 100 克乾糙米中所用氫氧化鉀之毫克數

T = 酸度滴定值, 毫升

n = 加入 50 毫升 BAP 溶之次數

B = 空白滴定值, 毫升

W = 水分含量, \% W. b.

五、試驗結果

本試驗用糙米之最初水分含量平均為 14.44% w. b., 其標準偏差為 0.21% (測定六個樣品)。其它在不同儲藏時間水分含量之測定結果詳如表一。本試驗之數據皆為平均值。

表一 密閉儲藏試驗糙米之水分含量測定結果

| 儲藏溫度 (°F) | (儲藏時間, 天) 水分含量, % w. b. | | | | |
|-----------|-------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 72 | (28) 14.26 | (56) 14.24 | (84) 14.58 | (172) 14.32 | (207) 14.45 |
| 48 | (29) 14.45 | (57) 14.35 | (85) 14.52 | (169) 14.70 | (208) 14.48 |
| 24 | (35) 14.09 | (58) 14.52 | (86) 14.74 | (170) 14.09 | (205) 14.28 |
| 0 | (36) 14.58 | (59) 14.57 | (87) 14.67 | (171) 14.45 | (206) 14.40 |

以上表一所有結果之平均為 14.44%，其標準偏差為 0.18%，很接近最初之水分含量，由此顯示本試驗所用之測定水分含量方法相當精確，因為水分含量在密閉狀況下是不應有變化，而試驗結果正是如此。

糙米之最初脂肪酸度為 19.28 酸度單位。1 酸度單位等於每 100 克乾糙米中使用氫氧化鉀 1 毫克中和糙米中的游離脂肪酸。其它在不同儲藏時間脂肪酸度之測定結果詳如表二。儲藏溫度在 72°F 狀況下，糙米經過七個月儲存之後，其脂肪酸度高達 69.55 酸度單位，是因為糙米之含水率高以及高溫儲存有利於游離脂肪酸之增加。同時在這種溫度下經過 172 天及 207 天儲存後，取樣做試驗時，一將瓶蓋打開即可聞

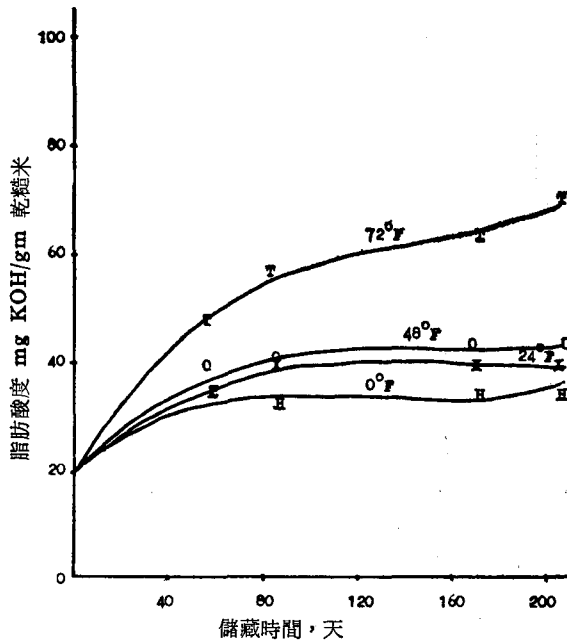
到一股甜酸味。Teunission 氏曾儲存 18-20% 水分含量的稻谷於密閉狀況下經過 34 天及 7 個月後都變酸。他認為此現象是由於通風不足，酵母蔓延以及細菌殘存所致。

表二 密閉儲藏試驗糙米之脂肪酸度測定結果

| 儲藏溫度 (°F) | (儲藏時間, 天) 脂肪酸度, 酸度單位 | | | | |
|-----------|----------------------|------------|-------------|-------------|--|
| 72 | (56) 47.23 | (84) 56.19 | (172) 64.19 | (207) 69.55 | |
| 48 | (57) 38.53 | (85) 39.19 | (169) 43.38 | (208) 43.26 | |
| 24 | (58) 34.80 | (86) 39.29 | (170) 39.58 | (205) 39.08 | |
| 0 | (59) 34.82 | (87) 31.64 | (171) 34.48 | (206) 35.63 | |

六、資料分析

爲使容易了解，脂肪酸度之測定結果另以圖二表示並以多項式迴歸分析獲得近似之曲線以做較佳之比較。從圖二中很明顯的可以看出儲藏溫度對脂肪酸度變化的影響。尤其是72°F與48°F儲藏的差異最大，是由於水分含量高以及高溫儲存使得儲藏在72°F狀況下的脂肪酸度增加較快。同時由圖二亦可看出在48°F，24°F以及0°F的狀況下，經過三個月儲藏以後，脂肪酸度的變化趨近於零。由此可知，在某些特定溫度的狀況下，脂肪酸度值有其極限。



圖二 各種溫度下糙米脂肪酸之比較

一次微分方程式常被用來分析變數本身與其變化率有關的問題。因此亦將之應用於脂肪酸度結果之分析。微分方程式之分析如下述：

$$\frac{dF}{dt} = kF \dots \dots \dots (1)$$

F = 脂肪酸度，酸度單位

t = 時間，天

k = 常數

方程式(1)積分之後變爲，

$$\ln F = C + kt \dots \dots \dots (2)$$

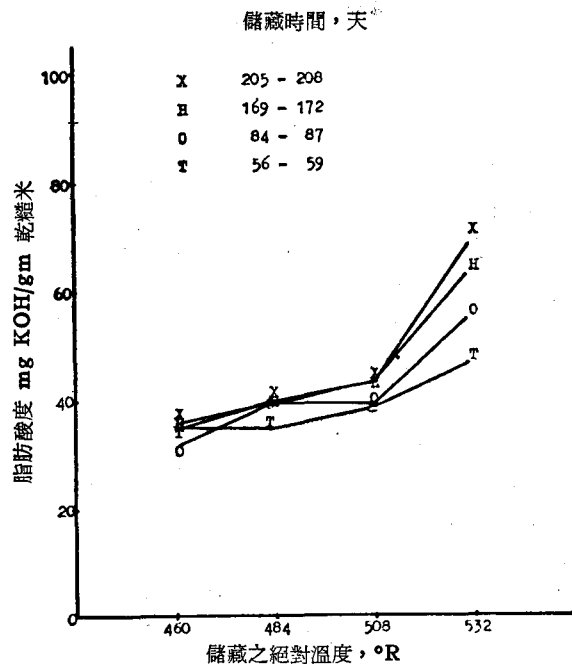
C = 常數

假如令 $\ln F = Y$ 及 $t = X$ 則方程式(2)具有線性方程式 $Y = a + bX$ 的型式。於是線型迴歸分析便可用來對脂肪酸度的對數值 ($\ln F$) 與時間 (t) 的關係

加以分析。由分析中可以得到 $\ln F$ 與 t 的相關係數，r。實際上，相關係數的平方 (r^2) 才是可以用來說明 $\ln F$ 與 t 之間的直線關係⁽¹⁰⁾。 $r^2 \times 100\%$ 的數值，對72°F狀況下的結果爲73.1%；48°F的爲62.7%；24°F的爲58.8%；0°F的爲56.5%。

以上這些數值都不高，不能顯示 $\ln F$ 與 t 的線性關係。因此，一次微分方程式(1)不能用來敘述糙米脂肪酸度的變化。

利用以上的分析無法得到理想的模式。因此將試驗結果重新以脂肪酸度對溫度繪如圖三。由圖三可以看出脂肪酸度隨溫度的增加而有指數性增加的趨勢。於是指數方程式便用來分析它們之間的關係。



圖三 糙米脂肪酸度變化對溫度之關係

$$F = ae^{BT} \dots \dots \dots (3)$$

F = 脂肪酸度，酸度單位

T = 絕對溫度，°R

a, B = 常數

對方程式(3)取對數及令 $A = \ln a$ ，則得

$$\ln F = A + BT \dots \dots \dots (4)$$

方程式(4)同樣的可用線型迴歸分析對 $\ln F$ 和 T 加以分析。它們之間的直線關係 $r^2 \times 100\%$ 值，對經過56-59天儲藏的結果爲83.21%；對84-87天的爲87.01%；對169-172天的爲89.64%；對205-208天的爲83.73%。以上數值都很接近而且都在80%以上，因此由這一方分析大致上可以獲得初步的結

論，以下為有關的方程式。

1. 儲藏 56-59 天

$$\ln F = 1.5511 + 0.0042 T \dots\dots\dots(5)$$

2. 儲藏 84-87 天

$$\ln F = 0.1501 + 0.00727 \dots\dots\dots(6)$$

3. 儲藏 169-172 天

$$\ln F = -0.2549 + 0.0082 T \dots\dots\dots(7)$$

4. 儲藏 205-208 天

$$\ln F = -0.5499 + 0.0088 T \dots\dots\dots(8)$$

由方程式(5)，(6)，(7)，(8)中可以看出常數項隨時間增加而減少，而溫度的係數項隨時間增加而增加。於是對於常數與時間，溫度項係數與時間的關係也作線型迴歸分析。關於常數項，其線性關係 $r^2 \times 100\%$ 值為 78.5%；溫度係數項則為 76.7%。它們與時間的關係方程式如下：

$$A = 1.7359 - 0.0116 t \dots\dots\dots(9)$$

$$B = 3.743 \times 10^{-3} + 2.583 \times 10^{-5} t \dots\dots(10)$$

t = 時間，天

綜合方程式(4)，(9)，(10)則得下列方程式：

$$\ln F = 1.7359 - 0.0116t + (3.743 \times 10^{-3} + 2.583 \times 10^{-5}t) T \dots\dots\dots(11)$$

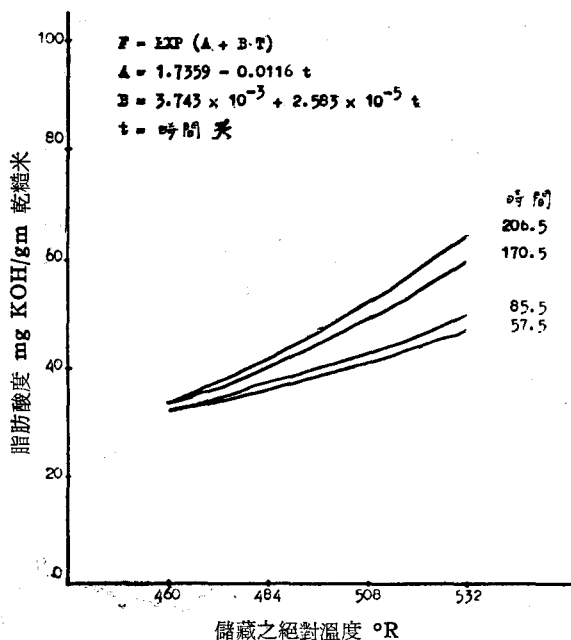
F = 脂肪酸度，酸度單位

t = 時間，天

T = 絕對溫度，°R

方程式(11)可以用來預測脂肪酸度的變化，因而了解糙米的品質。此種預測對於估計糙米經過儲藏後之經濟損失也是很有用處。同時，方程式(11)另以圖四表示。由圖三與圖四可以看出兩者並不完全一致。這是由於實驗結果已經線型迴歸分析兩次，第一次是對脂肪酸度的對數值與絕對溫度，第二次是對常數(A及

B) 與時間。實驗數據的不够多，當然也是原因。



圖四 糙米脂肪酸度預測模式

七、與開放儲藏試驗結果之比較

筆者亦同時進行將糙米儲存在玻璃盤中(圖一右)的試驗，以了解糙米暴露在空氣中其脂肪酸度的變化。由於在不同的溫度下，相對濕度都不一樣，因此糙米的水分含量便趨向於相當於該濕度的平衡值。在這種情形下，糙米脂肪酸度的變化便同時受儲藏溫度與糙米水分含量的影響。糙米之最初水分含量以及脂肪酸度，與密閉試驗完全相同，分別為 14.43% 以及 19.28 酸度單位。經過儲藏之後，水分含量之測定結果如表三，脂肪酸度之測定結果如表四。

表三 開放儲藏試驗糙米之水分含量測定結果

| 儲藏溫度 (°F) | (儲藏時間, 天) 水分含量, % w. b. | | | | |
|-----------|-------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 72 | (28) 10.40 | (56) 9.43 | (84) 9.07 | (172) 9.51 | (207) 9.36 |
| 48 | (29) 18.53 | (57) 18.70 | (85) 19.12 | (169) 19.47 | (208) 19.75 |
| 24 | (35) 15.05 | (58) 15.09 | (86) 15.40 | (170) 15.53 | (205) 15.47 |
| 0 | (36) 14.35 | (59) 14.75 | (87) 14.76 | (171) 14.35 | (206) 13.97 |

表四 開放儲藏試驗糙米之脂肪酸度測定結果

| 儲藏溫度 (°F) | (儲藏時間, 天) 脂肪酸度, 酸度單位 | | | | |
|-----------|----------------------|------------|-------------|--------------|--|
| 72 | (56) 30.36 | (84) 34.64 | (172) 38.13 | (207) 36.96 | |
| 48 | (57) 44.90 | (85) 51.93 | (169) 82.58 | (208) 100.93 | |
| 24 | (58) 31.50 | (86) 36.05 | (170) 40.84 | (205) 42.59 | |
| 0 | (59) 34.60 | (87) 35.79 | (171) 33.28 | (206) 33.71 | |

在 48°F 的狀況下，水分含量的變化，由於相對濕度高以致於高達 19% w. b.。同時經過三個月儲存之後，此狀況之糙米便開始發霉，互相影響使得水分含量有一直增高的趨勢。其它狀況下的水分含量，則都已趨向穩定的平衡狀態。脂肪酸度的變化，在 48°F 的狀況下，由於水分含量高以及黴菌作用有不停

上升的趨勢而且經過七個月儲存高達 100.93 酸度單位，為本試驗中最高者；在 24°F 與 0°F，則與密閉的結果類似，這可能是由於開放與密閉兩者之水分含量相差不多的關係；在 72°F 狀況下，則由於開放狀況下，糙米水分含量只有 9.50 % 左右，所以脂肪酸度增加很少。

方程式(1)，同樣的用來分析表四的結果，得到與密閉狀況相同的結論——不能用來敘述脂肪酸度的變化。於是方程式(3)，也用來分析，但由於開放式儲藏，溫度與水分含量兩者都變，資料不夠無法分析。因此在建議中說明如何實驗可以得到期望的可分析的結果。另外由於實驗設備的限制，無法一次考慮太多的因素。本文主要考慮密閉式儲藏，對於開放式的試驗結果便未以圖示而只做比較說明。

八、結 論

1. 由實驗結果可知糙米的儲藏溫度影響其脂肪酸度的增加。溫度與水分含量愈低，脂肪酸度增加愈少，因而儲藏效果愈佳。這些與以前學者研究的結果相同。

2. 在 48, 24, 0°F 的密閉狀況下，糙米經過三個月儲藏以後，脂肪酸度便沒有增加的趨勢。

3. 方程式(1)可以用來作為預測脂肪酸度的數學模式，但仍須進一步的試驗，才能得到更精確的式子。

4. 以經濟眼光看，由圖二可知儲藏溫度不一定要降得很低就可以保持糙米的品質。假如糙米脂肪酸度的最高限能建立起來則可以找出恰當的儲藏溫度。

九、建 議

以下幾方面可以分別做對於有關脂肪酸度變化更進一步的研究。

1. 將四種或四種以上不同水分含量的糙米儲藏在同一溫度的密閉狀況下，以了解水分含量對脂肪酸度變化的影響。

2. 將相同水分含量的糙米儲藏在四種或四種以上的溫度暴露於空氣中的狀況下以了解溫度對脂肪酸度變化的影響。

3. 將四種或四種以上不同水分含量的糙米儲藏在同一溫度暴露於空氣中的狀況下，以了解水分含量對脂肪酸度變化的影響。

4. 建立可食用糙米的最高脂肪酸度值，便可利用脂肪酸度的測定來決定糙米是否可食用。

5. 比較糙米脂肪酸度變化與其它營養成份變化的關係。

在 2. 3. 兩項中，須注意暴露狀況下如何保持一定的水分含量，這可由谷類平衡水分含量的特性中得知其相對的平衡相對濕度，因此保持周圍一定的相對濕度，即可保持一定的水分含量。

十、參 考 文 獻

1. American Association of Cereal Chemists. 1969. *Approved Methods*. The Association, St. Paul, Minnesota.
2. Bailey, A.E. 1945. *Industrial Oil and Fat Products*. The Interscience Publishers, Inc. New York.
3. Baker, D., M.H. Neustadt, and L. Zeleny. 1957. Application of the fat acidity tests as an index of grain deterioration. *Cereal Chem.* 34: 226-233.
4. Christensen, C.M. 1974. *Storage of Cereal Grains and Their Products*. The American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, Minnesota.
5. Henderson, S.M., and R.L. Perry. 1966. *Agricultural Process Engineering*. The Edward Brothers, Inc. Ann Arbor, Michigan.
6. Houston, D.F. 1972. *Rice Chemistry and Technology*. The American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, Minnesota.
7. Hummel, B.C.W., L.S. Cuendet, C.M. Christensen, and W.F. Geddes. 1954. Grain storage studies XIII. Comparative changes in respiration, viability, and chemical composition of mold-free and mold-contaminated wheat upon storage. *Cereal Chem.* 31:143-150.
8. Joffe, A., and J.G.C. Small. 1964. Studies on fat acidity of sound corn by the rapid method. *Cereal Chem.* 41: 230-242.
9. Teunission, D.J. 1954. Influence of storage without aeration on the microbial populations of rough rice. *Cereal Chem.* 31: 462-474.
10. Wapole, R.E., and R.H. Myers. 1972. *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*. The Macmillan Company, New York.
11. Zeleny, L., and D.A. Coleman. 1938. Acidity in cereals and cereal products, its determination and significance. *Cereal Chem.* 15: 580-595.
12. 張森富 (Chang, Sen-fuh), 1976. Changes in fat acidity in brown rice during storage. Unpublished M.S. Thesis, University of California at Davis.