

# 黄玉米水分吸附速率研究

李兴军, 吴子丹, 姜平

(国家粮食局科学研究院, 北京 100037)

**摘要:**在5种温度(10~35℃)、3个相对湿度(RH 65%、RH 86%、RH 100%)环境中,测定初始低水分(3.85%~4.21%)、正常水分(9.50%~10.32%)、高水分(18.29%~18.65%)黄玉米样品含水率随时间的变化,并采用扩散方程描述其变化规律。在RH 65%~100%范围内,黄玉米初始含水率越低,在10~35℃下的水分吸附速率越大。温度较高,吸附速率或解吸速率则较大。对初始含水率低于4.21%的黄玉米样品,分别在RH 65%、RH 86%、RH 100%条件下,20~35℃的水分吸附速率在120~144 h内急剧减少,而10℃水分吸附速率在192~216 h内缓慢减少。正常水分的黄玉米在RH 65%条件下,20~35℃水分吸附速率均在72 h内快速减少,10℃水分吸附速率则在84 h内较快减少;在RH 86%或RH 100%条件下,20~35℃水分吸附速率均在96~120 h内快速减少,10℃水分吸附速率则在120~144 h内较快减少。初始水分高于18%的黄玉米在RH 65%、RH 86%解吸速率、RH 100%吸附速率在48~72 h内快速减少,之后变化缓慢。

**关键词:**水分吸附速率;黄玉米;储藏;扩散方程;平衡水分

**中图分类号:**TS 210.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0087-06

## Rate of moisture adsorption in shelled yellow corn

LI Xing-jun, WU Zi-dan, JIANG Ping

(Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037)

**Abstract:** The changes of moisture content in shelled corn samples with different initial moisture content (IMC), low (3.85%~4.21%), normal (9.50%~10.32%), and high (18.29%~18.65%), were determined in the conditions of 10, 20, 25, 30, 35℃, relative humidity RH 65%, RH 86%, and RH 100%, respectively. A moisture diffusion equation was developed to fit for the relationship between moisture ratio and time. In the range of RH 65% to 100%, the lower IMC, the higher moisture adsorption rate at 10~35℃. The moisture adsorption rate or desorption rate increased with an increase in temperature. At RH 65%, RH 86%, or RH 100%, the moisture adsorption rate of corn samples with low IMC below 4.21% at 20~35℃ sharply decreased within 120~144 h, but the same samples at 10℃ tardily decreased within 192~216 h, then changed gently. For corn samples with normal IMC, its moisture desorption rate at 10~35℃ quickly decreased within 72~84 h under RH 65%. At RH 86% and RH 100%, its moisture adsorption rates sharply decreased within 96~120 h and 120~144 h at 10~35℃, respectively. The moisture desorption rates of two corn samples with high IMC above 18% at RH 65% and RH 86% sharply decreased within 48~72 h, thereafter changed slowly, but slowly decreased at 10℃. The moisture adsorption rates of two corn samples with high IMC above 20% at RH 100% showed similar trend to the moisture desorption rates of the same samples at RH 65% and RH 86%.

**Key words:** rate of moisture adsorption; shelled yellow corn; storage; diffusion equation; equilibrium moisture content

在不同的环境条件下,玉米籽粒由于具有吸湿

性而发生吸附或解吸水分。解吸期间籽粒内水分传递研究较多,而吸附期间籽粒水分传递关注较少,且吸附期间玉米籽粒内水分运动的模型报道也很少。

收稿日期:2014-06-22

基金项目:粮食公益性行业科技专项(201313001-03)

作者简介:李兴军,1971年出生,男,博士,副研究员。

水分吸附发生在玉米调节系统、储藏、深床干燥及通风过程。由于吸附和解吸之间存在滞后,解吸分析不能直接用于吸附分析。玉米籽粒发生裂纹是由外部和内部胁迫引起的,籽粒裂纹或胁迫破裂导致处理期间易破碎,引起储藏、运输及加工的问题。籽粒内存在的水分梯度和温度梯度引起不合适的籽粒膨胀和收缩,导致内部胁迫的发生<sup>[1]</sup>。通常,水分梯度对籽粒膨胀和收缩具有显著影响,而温度梯度的影响可忽略<sup>[2]</sup>。如果能够准确计算籽粒内发生的胁迫,就可以采取科学的工艺设计减少裂纹率。但是,这种分析需要玉米即时的含水率时间变化曲线、特性参数如水汽扩散率、籽粒的线性和立方吸湿膨胀系数等。大多数研究针对不同种类粮食的干燥,集中在模拟水分扩散<sup>[3-4]</sup>,而吸附期间玉米籽粒内水分梯度盛行,玉米吸附期间水分扩散报道有限。

近年来,采用计算机模拟粮食储存,改善了粮食储存环节、减少了储存损失<sup>[5]</sup>,但是对玉米存储期间水分吸附速率预测的数据还很有限。Muthukumarappan<sup>[6]</sup>采用两个玉米品种 K6400 和 Dekalb 547 进行水分吸附试验,湿空气条件 RH 75%、RH 85%、RH 95%,温度 25、30、35、40℃。假定玉米籽粒为有限平板、有限圆柱体球体以及 3 种几何体,基于 Fick 扩散法则估算水汽扩散,发现有限平板模型拟合数据最好,能够预测玉米籽粒的吸附行为。籽粒的水汽扩散率随湿空气的绝对温度增加而增加,遵循 Arrhenius 关系,而水汽扩散率随 RH 的增加而减少。

Lewis1921 年提出的指数干燥方程在某些情况下描述薄层干燥,但是描述干燥过程最初阶段效果欠佳<sup>[7]</sup>。许多学者认为,指数干燥方程用于粮食储存更准确,由于与干燥相比,储粮具有较多的边界层阻力,导致储存情况下空气运动缓慢甚至停滞。Page1949 年开发了一个经验方程,试验证明,它比指数干燥方程更准确。经过多年的广泛使用,现在认为,Page 方程是干燥的首选方程<sup>[8]</sup>。Lan 和 Kunze<sup>[9]</sup>将 Page 方程的参数“k”视为初始含水率和温度的函数,而参数“n”则是一个常数,分析了大米的水分吸附速率。本文提出一个方程拟合玉米籽粒水分比率随时间的变化,并描述在储粮条件下黄玉米籽粒水分吸附/解吸速率变化规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

亚硝酸钠、铬酸钾(分析纯):北京化工厂;蒸馏水。

### 1.2 仪器与设备

AL204-IC 型万分之一天平;PRX-350A 智能人工气候箱;宁波海曙赛福实验仪器厂;铜网制小桶。

### 1.3 样品制备方法

2013 年收获的黄玉米品种“先玉 335”和“郑单 958”,初始水分各是 9.51% 和 10.32%。本文含水率均以湿基表示。对于吸附样品,采用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体脱水到 6.0% 以下。对于解吸样品,将正常含水率的样品,加水调到 20% 以上,在 4℃ 平衡 2 周,每天混匀 1 次。

### 1.4 测定方法

粮食水分随时间的变化采用静态称重方法收集<sup>[10]</sup>。称取约 5 g(精确至 0.000 1g)样品于由铜网制成的小桶内,将样品分别悬挂于盛有 NaNO<sub>2</sub> 饱和盐溶液(RH 65%)、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 饱和盐溶液(RH 86%)和纯水溶液(RH 100%)玻璃广口瓶中,密封后分别置于 10、20、25、30 及 35℃ 的人工气候箱内。每隔一定时间称重,记录数据,直至达到平衡水分(前后两次称重之差小于 0.002 g)。每个水平重复 3 次。

### 1.5 玉米水分吸附速率方程提出及数据处理

与解吸比较,粮食籽粒细胞之间水分吸附具有差异,导致吸附以不同速率发生。由于干燥过程中传热与传质速率不同,于是发展了速率降低的解吸理论,分开描述热和水分扩散的两个偶联偏微分方程<sup>[11]</sup>,提出了薄层干燥方程,即扩散方程。扩散方程通常假定粮食籽粒是均质的。水分和温度偶联效果对准确模拟解吸过程很关键,但是对吸附不重要,由于吸附过程(48~50 h)较解吸过程花费的时间(6~10 h)长<sup>[12]</sup>。在恒定温度下,粮食籽粒内发生扩散,水分扩散方程单独足以描述水分运动。方程 2 是我们修正 Page 方程  $MR = \exp(-kt^n)$  后提出的水分扩散方程。方程 3 用于计算黄玉米水分吸附/解吸速率。

$$MR = \frac{M_t - M_o}{M_0 - M_o} \quad (1)$$

$$MR = a \exp \left[ -kt^n \times \exp \left( -\frac{b}{T} \right) \right] \quad (2)$$

$$\frac{d(M_t)}{dt} = (M_0 - M_o) \times a \times \exp \left( -kt^n \exp \left( -\frac{b}{T} \right) \right) \times \left( -K \times n \times t^{n-1} \exp \left( -\frac{b}{T} \right) \right) \quad (3)$$

式中,MR 是水分比率;M<sub>t</sub> 是样品 t 小时的含水率,%湿基;M<sub>0</sub> 是样品初始水分,%(湿基);M<sub>e</sub> 是平衡含水率,%(湿基);T 是温度,℃;a、b、k、n 是方程系数。

方程 2 系数的拟合采用 SPSS 11.5 软件的非线性回归方法,在一系列迭代步骤中,将测定值和理论值之间的残差平方和最小化,并给出了方程系数。通过决定系数  $R^2 = 1 - \sum_{i=1}^n (m_i - m_{pi})^2 /$

$$\sum_{i=1}^n (m_i - m_{mi})^2 \text{ 残差平方和 } RSS = \sum_{i=1}^n (m_i - m_{pi})^2$$

标准差  $SE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (m_i - m_{pi})^2 / (n - 1)}$  来分析模型的拟合情况。式中  $m_i$  是测定值,  $m_{pi}$  是预测值,  $m_{mi}$  是平均测定值,  $n$  是测定数据点数。  $R^2$  是基本的判定标准,  $RSS$  和  $SE$  决定拟合的好坏。

## 2 结果与分析

表1 不同含水率黄玉米 MR 随时间变化曲线的拟合系数及拟合度指标

模型	品种	含水率%	数据 点数	方程系数				拟合度指标		
				a	K	N	b	RSS	SE	R <sup>2</sup>
Page	先玉	3.85	465		0.054 05	0.770 7		7.198 4	1.555E-02	0.844 8
		3.85	465		0.058 12	0.835 2		3.409 2	8.675E-03	0.907 1
		9.51	397		0.065 61	0.890 3		3.953 4	1.481E-02	0.858 1
	郑单	18.65	269		0.048 64	0.797 3		7.936 1	1.718E-02	0.835 9
		4.21	464		0.065 99	0.812 3		4.500 9	1.148E-02	0.878 8
		10.32	394		0.065 11	0.913 9		5.456 1	2.043E-02	0.818 1
修正 Page	先玉	3.85	465	0.959 8	0.055 17	0.988 6	17.121 6	1.669 4	3.621E-03	0.964 1
		9.51	397	0.976 9	0.072 89	0.906 4	9.661 0	1.694 3	4.333E-03	0.953 7
		18.65	269	0.964 3	0.078 35	0.994 0	10.584 1	2.557 7	9.652E-03	0.908 2
	郑单	4.21	464	0.966 7	0.051 23	1.029 5	18.521 1	1.620 2	3.522E-03	0.966 5
		10.32	394	0.992 7	0.089 28	0.859 6	9.056 0	2.932 2	7.518E-03	0.921 1
		18.29	269	0.994 8	0.079 09	0.918 4	4.266 9	5.226 5	1.972E-02	0.825 7

### 2.2 低水分黄玉米样品吸附速率

从图 1a 看出, 在 RH 65% 条件下, 初始水分 3.85% 的先玉在 20~35 °C 吸附速率均在 144 h 内快速减少, 之后缓慢减少; 10 °C 吸附速率在 192 h 内缓慢减少, 之后减少更慢。在 RH 86% 和 RH 100% 条件, 低水分的先玉在不同温度下的水分吸附速率与 RH 65% 条件类似(图 1b~1c)。随着相对湿度增加, 低水分的先玉初始吸附速率则越大。

从图 2a 看出, 在 RH 65% 条件下, 初始水分 4.21% 的郑单 20~35 °C 吸附速率均在 120 h 内快速减少, 之后缓慢减少; 10 °C 吸附速率在 216 h 内缓慢减少, 之后减少更慢。在 RH 86% 和 RH 100% 条件, 低水分的郑单不同温度下的水分吸附速率与 RH 65% 条件类似(图 2b~2c)。在相同 RH 下, 两个初始低水分的黄玉米品种在不同温度的吸附速率变化趋势是一样的。

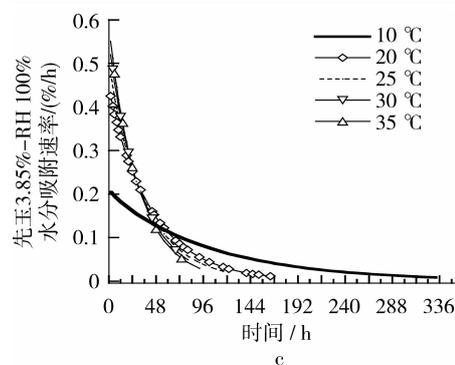
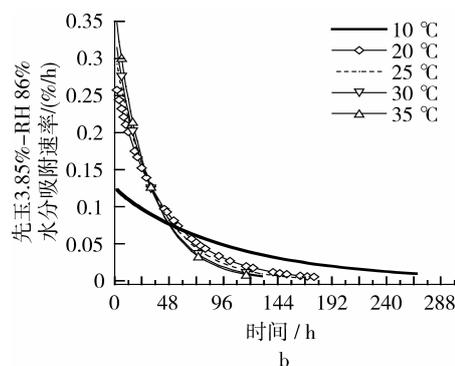
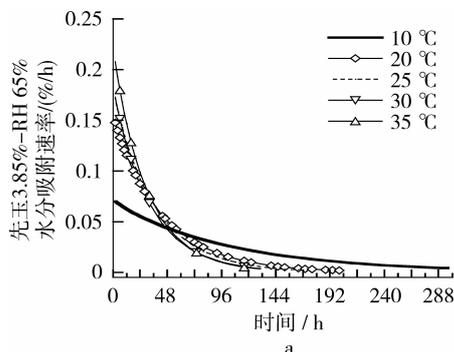


图1 低水分先玉玉米在不同湿度的水分吸附速率

### 2.1 Page 方程系数的修正

不同初始含水率黄玉米样品水分比率(MR)随时间变化曲线, 采用方程 2 拟合, 结果如表 1。修正 Page 方程包含了温度项对水分比的影响, 拟合度指标明显优于 Page 方程。因此采用系数已知的修正 Page 方程模拟黄玉米吸附/解吸速率随时间的变化。

### 2.3 正常水分黄玉米样品在不同湿度的吸附速率

从图 3a 看出, 在 RH 65% 条件下, 初始水分 9.5% 的先玉 20~35 °C 吸附速率均在 72 h 内快速减少; 10 °C 吸附速率在 0 h 较其它温度的低, 在 72 h 时较其他温度的高。在 RH 86% 和 RH 100%

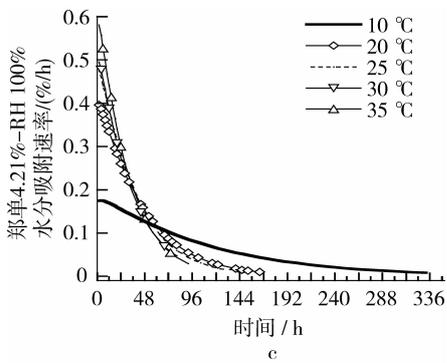
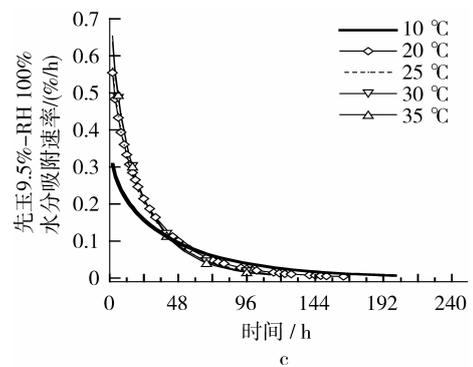
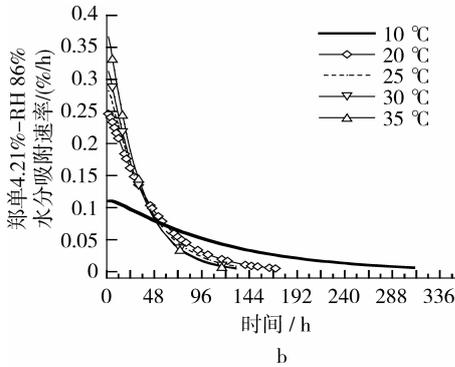
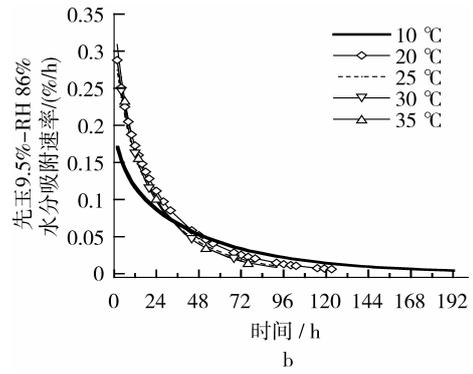
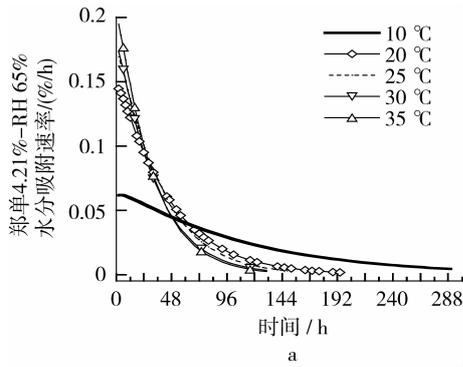


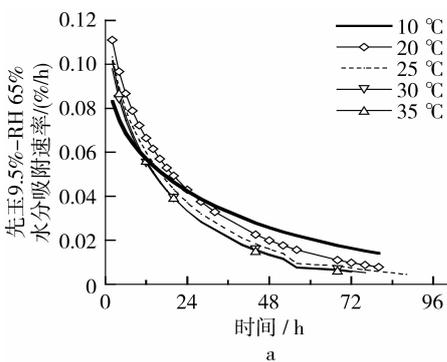
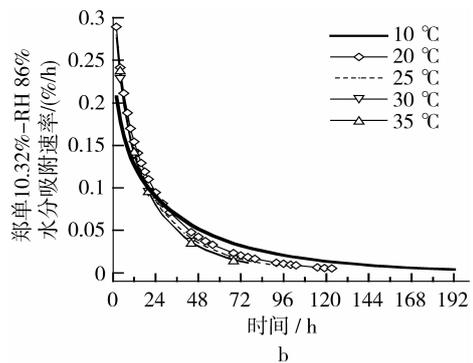
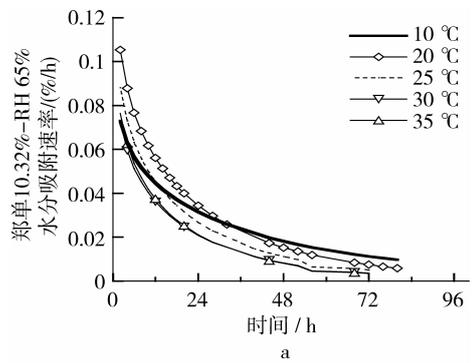
图3 正常水分先玉玉米在不同湿度的水分吸附速率

快速减少,不同温度下的水分吸附速率曲线明显分开。在 RH 86% 和 RH 100% 条件下,正常初始水分的郑单在 10~35 °C 水分吸附速率随时间呈现双曲线形式减少, 20~35 °C 水分吸附速率在 96~120 h 内快速减少,且不同温度之间的速率值较接近;10 °C 水分吸附速率在 120~144 h 内快速减少(图 4b~4c)。

图2 低水分郑单玉米在不同湿度的水分吸附速率

条件, 20~35 °C 水分吸附速率变化趋势均一致,在 96~120 h 内以双曲线形式快速减少,之后减少缓慢,10 °C 吸附速率曲线相对滞后,在 120~144 h 内较快减少(图 3b~3c)。随着相对湿度增加,正常水分的先玉玉米初始水分吸附速率均增加。

从图 4a 看出,在 RH 65% 条件下,初始水分 10.32% 的郑单 10~35 °C 解吸速率均在 72~84 h 内



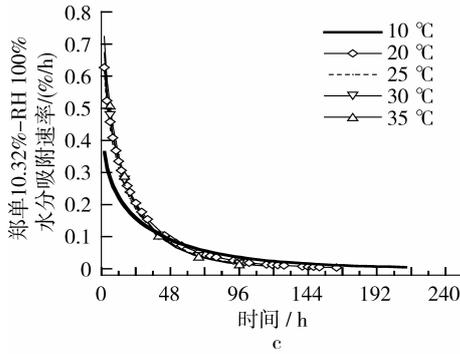


图4 正常水分郑单在不同湿度的水分吸附速率

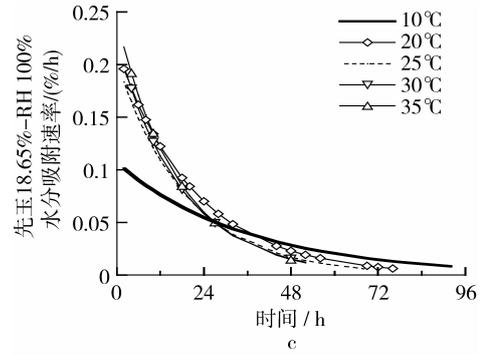


图5 高水分先玉玉米在不同湿度的水分解吸/吸附速率

### 2.4 高水分黄玉米样品在不同湿度的解吸/吸附速率

从图5a看出,在RH 65%下,初始水分18.65%先玉玉米在10~35℃的解吸速率在48h内显著减少,之后减少缓慢。尤其是温度越高,初始解吸速率越大。在RH 86%条件下,初始高水分的先玉玉米水分解吸速率类似于RH 65%,只是10℃的解吸速率变化很小(图5b)。在RH 100%条件下,初始水分18.65%先玉在20~35℃的吸附速率在48h内显著减少,10℃的吸附速率在72h内显著减少;温度越高,初始吸附速率越大(图5c)。

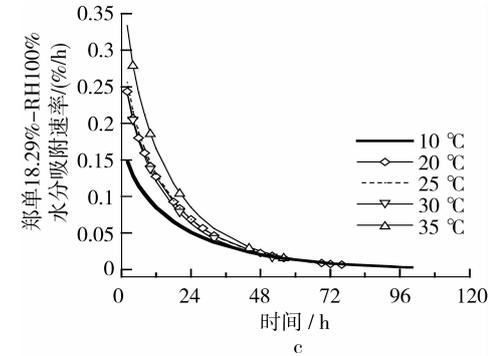
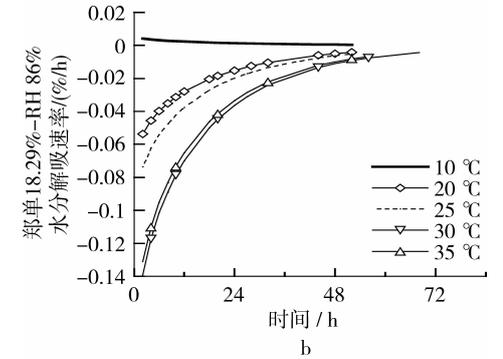
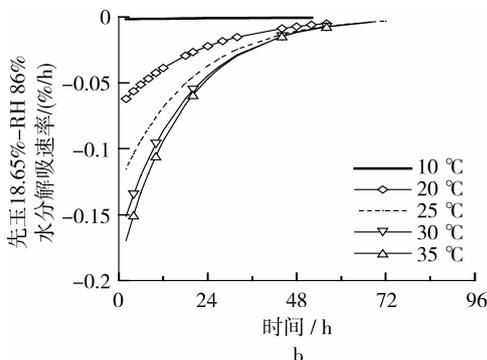
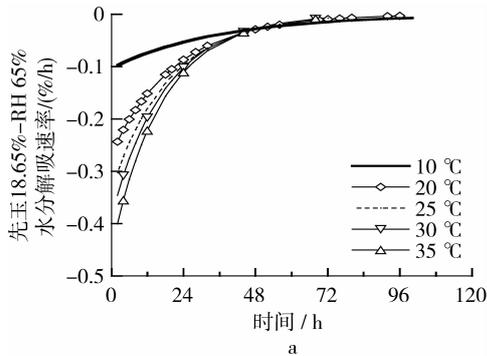
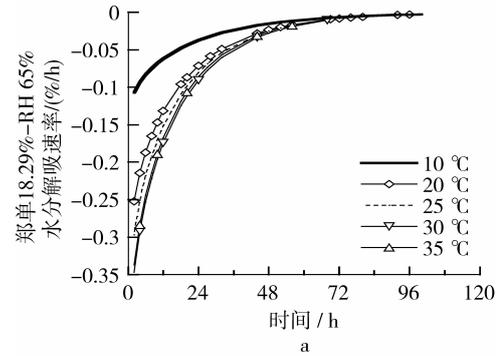


图6 高水分郑单玉米在不同湿度的水分解吸/吸附速率

从图6看出,在相同相对湿度下,初始水分18.29%郑单玉米水分解吸/吸附速率变化趋势类似初始高水分的先玉玉米,速率降到最小值的时间晚于高水分的先玉玉米。在RH 100%条件下,初始水分18.29%的郑单玉米在20~35℃起始水分吸附速率低于初始水分18.65%先玉玉米,但是变化趋势是一致的。

### 3 讨论

对高效的玉米深床干燥、储藏及通风等操作,需要将籽粒特性联系到即时含水率—时间变化的定量和预测模型,这个模型决定了玉米产品的品质。玉米籽粒包括果皮、胚芽、软胚乳及硬胚乳4部分。与其它粮食种类比较,这些成分以复杂的方式填充籽

粒,导致玉米籽粒水分扩散分析较难<sup>[13]</sup>。收集玉米籽粒内不同位点含水率作为时间函数的数据,需要高精度的传感器及大量的工作。基于物理原理的数学模型,有潜力准确预测吸附期间玉米籽粒内水分的分布。Syarief 等<sup>[14]</sup>报道了干燥期间玉米籽粒不同组分的扩散系数数据,胚芽的扩散系数最大,接着是粉质和角质胚乳,最后是果皮。本研究在恒定温度和湿度下,测定黄玉米籽粒扩散数据,并采用我们修正的 Page 扩散方程拟合水分吸附/解吸速率。结果显示,随着温度和 RH 增加,黄玉米的吸附速率均增大。同样的初始含水率条件,暴露的相对湿度越高,黄玉米的水分吸附速率越大。在 RH 65%~100% 范围内,黄玉米初始含水率越低,10~35℃ 条件的水分吸附速率越大。

吸附速率与温度直接相关<sup>[9]</sup>,温度较高,吸附/解吸速率则较大。对初始含水率低于 4.21% 的黄玉米样品,分别在 RH 65%、RH 86%、RH 100% 条件下,20~35℃ 的水分吸附速率在 120~144 h 内急剧减少,而 10℃ 水分吸附速率在 192~216 h 内减少缓慢,之后降低更慢。正常水分的黄玉米样品在 RH 65% 条件下,10~35℃ 水分吸附速率均在 72~84 h 内快速减少;在 RH 86% 或 RH 100% 条件下,10~35℃ 水分吸附速率均在 96~144 h 内快速减少。初始水分高于 18% 的黄玉米样品在 RH 65%、RH 86% 的解吸速率、RH 100% 吸附速率对 10~35℃ 在 48~72 h 内快速减少,之后变化缓慢。

Muthukumarappan 1994 年采用一维分析法、一维有限差异、二维有限元法分别确定了玉米胚芽、果皮、软/硬胚乳的水分扩散速率<sup>[6]</sup>。本研究首次分析了静止空气中黄玉米在 10~35℃、RH 65%~100% 的吸附速率随时间的变化规律,进一步的工作是研究在饱和盐溶液维持的 RH 环境中分析空气流速(粮仓中典型的气流速度为 0.16 m/s)对黄玉米吸附/解吸速率的影响;同时以测定的黄玉米籽粒尺寸、含水率—时间变化曲线,采用数值解方法确定国产玉米籽粒各部分的水分扩散系数。

#### 4 结论

在不同温度(10~35℃)、相对湿度(RH 65%、RH 86%、RH 100%)条件下,黄玉米水分吸附速率随着温度和 RH 增加均增大。同样的初始水分条件,暴露的相对湿度越高,黄玉米的水分吸附速率越

大。温度越高,黄玉米吸附/解吸速率越大。

正常水分的黄玉米在 RH 65% 条件下,20~35℃ 水分吸附速率均在 72 h 内快速减少,之后变化平缓,10℃ 水分吸附速率则在 84 h 内较快减少;在 RH 86% 或 RH 100% 条件下,20~35℃ 水分吸附速率均在 96~120 h 内快速减少,10℃ 水分吸附速率则在 120~144 h 内较快减少。

#### 参考文献:

- [1] Gunsekar S, Deshpande S S, Paulsen M R, Shove G C. Size characterization of stress cracks in corn kernels [J]. *Trans of the ASAE*, 1985, 28(5): 1668-1672.
- [2] Muthukumarappan K, Jindal V K, Gunsekar S. Volumetric changes in rice kernels during desorption and adsorption [J]. *Trans of the ASAE*, 1992, 35(3): 235-241.
- [3] Walton L R, White G M, Ross J. A cellular diffusion-based drying model for corn [J]. *Trans of the ASAE*, 1988, (1): 279-283.
- [4] 贾灿纯,曹崇文. 小麦干燥过程中颗粒内部的扩散机理和有限元分析[J]. *洛阳工学院学报*, 1994, 15(4): 32-37.
- [5] Jayas D S. Mathematical modeling of heat, moisture, and gas transfer in stored grain ecosystems [M]. Jayas D S, White N D, Muir W E, eds. *Stored Grain Ecosystems*. New York NY: Marcel Dekker, 1995: 527-567.
- [6] J Muthukumarappan K, Gunsekar S. Finite element simulation of corn moisture adsorption [J]. *Trans of the ASAE*, 1996, 39(6): 2217-2222.
- [7] Hukill W V, Schmidt J L. Drying rate of fully exposed grain kernels [J]. *Trans of the ASAE*, 1960, 3(2): 71-77.
- [8] ASAE standards. S448 DEC93. Thin-layer drying of grains and crops [S]. St. Joseph, Mich: ASAE, 1994: 482-484.
- [9] Lan Y, Kunze O R. Moisture adsorption rates by different forms of rice [J]. *Trans of the ASAE*, 1996, 39(3): 1035-1038.
- [10] Li X J, Cao Z Y, Feng Q Y, Wei Z Y, Wang J S. Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2011, 47: 39-47.
- [11] Parti M. Selection of mathematical models for drying grain in thin layers [J]. *J Agric Eng Research*, 1993, 54(4): 339-352.
- [12] Haghghi K, Irudayaraj J, Strohshine R L, Sokhansanj S. Grain kernel drying simulation using the finite element method [J]. *Trans of the ASAE*, 1990, 33(6): 1957-1965.
- [13] Muthukumarappan K, Gunasekar S. Vapor diffusivity and hygroscopic expansion of corn kernels during adsorption [J]. *Trans of the ASAE*, 1990, 33(5): 1637-1641.
- [14] Syarief M A, Gustafson R J, Morey R V. Moisture diffusion coefficients for yellow-dent corn components [J]. *Trans of the ASAE*, 1987, 30(2): 522-528. ㊟