

## 干燥过程中稻米玻璃化转变的试验研究

李 栋 毛志怀

(中国农业大学机械工程学院)

**摘 要** 利用玻璃化转变理论对稻米的干燥过程进行了试验研究。在干燥过程中, 稻米会发生玻璃化转变现象。稻米的含水率越高, 其玻璃化转变温度越低。建立了稻米玻璃化转变温度与其含水率之间的关系方程式:  $T_g = 77.1 - 1.7w$ 。发生玻璃化转变以后, 稻米胚乳组织的淀粉颗粒变得杂乱无序, 应力裂纹率明显上升, 稻米能够承受的破裂载荷显著下降。

**关键词** 干燥; 稻米; 玻璃化转变; 应力裂纹

**中图分类号** S 226; O 631

## Experimental Study on the Glass Transition of Rough Rice in Drying

Li Dong, Mao Zhihui

(College of Machinery Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract** The glass transition theory was applied on the drying of rough rice kernel. A glass transition will occur in the temperature range typically encountered during rough rice drying. The mathematical equation was developed on the glass transition temperature and the moisture content of rough rice kernel. The glass transition theory was used to explain the mechanism of crack formation.

**Key words** Drying; Rough Rice; Glass Transition; Stress Cracks

近年来, 随着水稻干燥机的广泛应用以及对稻米品质要求的日益提高, 稻谷干燥工艺的研究越来越受到人们的重视。稻米是一种热敏性物体, 在干燥过程中, 热风温度过高将使其产生应力裂纹, 并使其中的淀粉、蛋白质、脂肪等成分遭到破坏, 从而使稻米的食味下降, 营养成分降低<sup>[1]</sup>。

稻米是一种天然高聚物, 高聚物都具有玻璃化转变现象。玻璃化转变是非晶态聚物(包括结晶高聚物中的非晶相)链段运动被冻结的结果, 因此, 当发生玻璃化转变时, 高聚物的物理和力学性能必然发生急剧变化<sup>[2, 3]</sup>。

在干燥过程中, 稻米的含水率逐渐降低, 而温度却逐渐升高, 降水和升温都能使稻米产生玻璃化转变现象。理论分析和试验研究结果表明, 不同含水率的稻米如果在热风温度低于其玻璃化转变温度的条件下进行干燥, 就会大大减少应力裂纹的产生, 从而明显提高干燥后的稻米品质。玻璃化转变理论为科学分析稻米干燥后的品质变化以及研究确定稻米的合理干燥工艺

收稿日期: 2001-05-07

高等学校骨干教师资助计划项目

李 栋, 北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区)50 信箱, 100083

提供了重要依据<sup>[4]</sup>。

## 1 试验材料、仪器与方法

试验样品为2000年6月从广西桂林地区收获的新鲜水稻“桂99”。经手工脱粒后,立即将稻谷放入恒温箱中保存,存放温度设定为0,以保持稻谷的新鲜度。经检验证明,在0状态下,短时间存放不会影响稻谷品质。

试验前,先将稻谷分别自然晾晒至要求的含水率:27%,20%和13%(均为湿基)。自然晾晒在秋季晴朗无风的天气条件下进行,晾晒时空气平均温度为20,将经过自然晾晒达到要求含水率的稻谷手工剥壳后,随机选取完整饱满的稻米籽粒作为试验样品备用。

试验仪器为美国Thermal Analysis公司生产的DSC2010差示扫描量热仪和日本静冈株式会社生产的CTR-800E单粒水分测定仪。

为了研究稻米玻璃化转变温度与其含水率之间的关系,通过差示扫描量热仪分别做不同含水率(27%,20%和13%)稻米的DSC试验。用单粒水分测定仪测量每粒稻米的含水率,挑选出符合含水率要求的籽粒,将其研磨成粉末状,放入内径6mm、高1mm的铝坩埚内,将坩埚盖压紧,以此作为试样。

为使试样与参比物的升温速度一致,必须使试样与参比物的比热尽可能接近,本试验以空气作为参比物。试验时,差示扫描量热仪的保护气体是氮气,流量 $20\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ ;差示扫描量热仪的升温速度分别设定为1,3和 $5\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。需要说明的是,升温速度对DSC试验结果有很大影响,所以选择不同升温速度进行试验,依据试验结果推导出升温速度为“0”时的温度值,此值即为所求的稻米玻璃化转变温度 $T_g$ <sup>[5]</sup>。

所有试验结束后,进行试验数据的统计和分析,分别研究稻米不同含水率和差示扫描量热仪不同升温速度对稻米玻璃化转变温度的影响,计算在差示扫描量热仪不同升温速度下不同含水率稻米的玻璃化转变温度。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 不同含水率对稻米玻璃化转变温度的影响

不同含水率稻米的DSC试验结果见图1。试验时差示扫描量热仪的升温速度设定为 $1\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。由图1可以看出,每条曲线都有一个明显的拐点,此时对应的温度即是稻米的玻璃化转变温度。可以发现,稻米的含水率 $w$ 越高,其玻璃化转变温度越低,这说明 $w$ 越高,稻米允许受热的极限温度越低。原因是稻米的含水率越高,其内部淀粉颗粒与水分子的混合就越充分,所以在较低的温度下就开始发生玻璃化转变;反之,稻米的含水率越低,其内部淀粉颗粒与水分子的接触就越少,需要较多的能量才能使稻米发生玻璃化转变,所以,其玻璃化转变温度就越高。

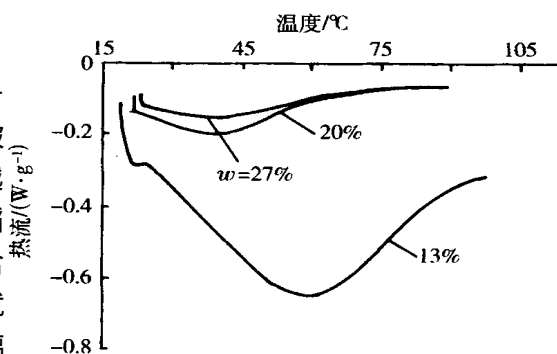


图1 不同含水率 $w$ 稻米的DSC试验曲线

### 2.2 差示扫描量热仪不同升温速度对稻米玻璃化转变温度的影响

图 2 示出差示扫描量热仪升温速度不同时稻米的 DSC 试验曲线(稻米初始含水率 20%)。可以看出, 差示扫描量热仪的不同升温速度  $v$  对稻米的玻璃化转变温度有较大影响, 随着升温速度的提高, 稻米的玻璃化转变温度相应升高。这主要是由于热电偶测量的是铝坩埚外表面的温度, 而其内部稻米的温度要低于铝坩埚外表面的温度, 升温速度越快, 铝坩埚内外的温度差越大, 测得的稻米玻璃化转变温度也就越高。由此得出结论: 差示扫描量热仪的升温速度越慢, 测得的稻米玻璃化转变温度越精确。依据不同升温速度对应的拐点温度值推导出升温速度为“0”时的温度值, 以此作为稻米实际的玻璃化转变温度。

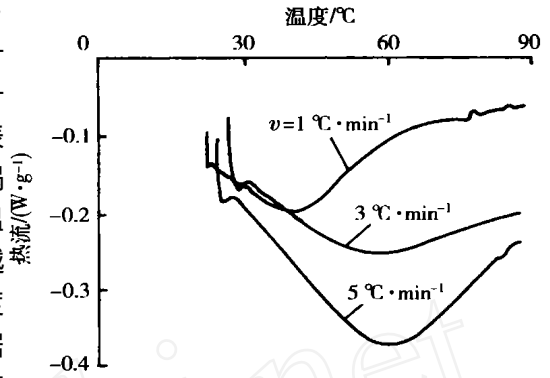


图 2 差示扫描量热仪升温速度不同时稻米的 DSC 试验曲线

### 2.3 稻米玻璃化转变温度与含水率之间的关系方程

由 DSC 试验得到的不同含水率  $w$  的稻米在升温速度  $v$  不同时的玻璃化转变温度  $T_g$  见表 1, 经线性回归分析后得到的不同含水率稻米的玻璃化转变温度  $T_g$  与升温速度  $v$  的回归方程, 见表 2。假设差示扫描量热仪的升温速度  $v$  是“0”, 代入表 2 中, 可以得到稻米在不同含水率  $w$

表 1 不同含水率稻米在升温速度不同时的玻璃化转变温度  $T_g$

升温速度 $v /$ ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	含水率 $w / \%$		
	27	20	13
1	38.0	40.1	59.7
3	45.9	59.1	64.7
5	58.6	60.4	71.5

表 2 不同含水率稻米的玻璃化转变温度与升温速度的回归方程

含水率 $w / \%$	回归方程	相关系数 $r$
27	$T_g = 5.2v + 32.1$	0.99
20	$T_g = 5.1v + 38.0$	0.89
13	$T_g = 3.0v + 56.5$	1.00

时的玻璃化转变温度  $T_g$ , 计算结果见表 3。对表 3 中的数据进行线性回归分析, 得到稻米的玻璃化转变温度  $T_g$  与含水率  $w$  之间的关系方程

$$T_g = 77.1 - 1.7w \quad (1)$$

方程(1)的相关系数  $r = 0.96$ 。由方程(1)得到的不同含水率稻米的玻璃化转变温度模拟值见表 4。

表 3 不同含水率稻米的玻璃化转变温度

含水率 $w / \%$	玻璃化转变温度 $T_g /$
27	32.1
20	38.0
13	56.5

表4 不同含水率稻米的玻璃化转变温度模拟值

含水率 $w$ /%	玻璃化转变温度 $T_g$ /	含水率 $w$ /%	玻璃化转变温度 $T_g$ /
28	30	16	50
25	35	13	55
22	40	10	60
19	45		

## 2.4 玻璃化转变对稻米干燥、冷却和贮藏阶段应力裂纹率的影响

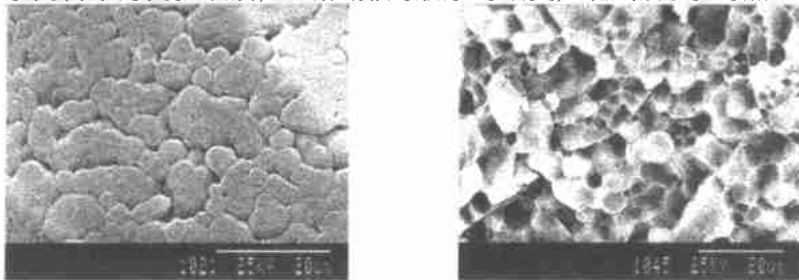
表5示出玻璃化转变对稻米干燥、冷却和贮藏阶段应力裂纹率的影响。可以看出,发生玻璃化转变以后,稻米在干燥、冷却和贮藏等各个阶段所产生的单裂、双裂、龟裂和总裂纹都较玻璃化转变前明显增多,因此,在干燥过程中应该严格控制热风温度,使不同含水率的稻米在其玻璃化转变温度以下进行干燥处理,使稻米的应力裂纹率降至最低程度。

表5 玻璃化转变对稻米干燥、冷却和贮藏阶段应力裂纹率的影响

状态	热风/ °C	风速/ ( $m \cdot s^{-1}$ )	初始含水 率/%	终了含水 率/%	阶段	应力裂纹率/%			
						单裂	双裂	龟裂	总裂
未发生玻 璃化转变	40	0.22	23	13	干燥	1	1	1	3
					冷却	1	2	3	6
					贮藏	10	15	21	46
发生了玻 璃化转变	60	0.22	23	13	干燥	2	4	6	12
					冷却	5	8	17	30
					贮藏	18	23	50	91

## 2.5 玻璃化转变对稻米干燥后胚乳组织微观结构的影响

通过扫描电子显微镜观察玻璃化转变对稻米干燥后胚乳组织微观结构的影响,观察结果见图3。可以看出,未发生玻璃化转变的稻米,其内部胚乳组织的淀粉颗粒排列有序(图3(a)),而发生了玻璃化转变的稻米,其内部胚乳组织的淀粉颗粒杂乱无序,由原来有序的排列离散成无序的颗粒状排列(图3(b))。这主要是因为随着干燥温度的升高,稻米内部的淀粉分子运动加剧,淀粉分子向各个方向扩展后,造成其排列顺序的改变,当淀粉分子的热运动达到一定程



(a) 未发生玻璃化转变

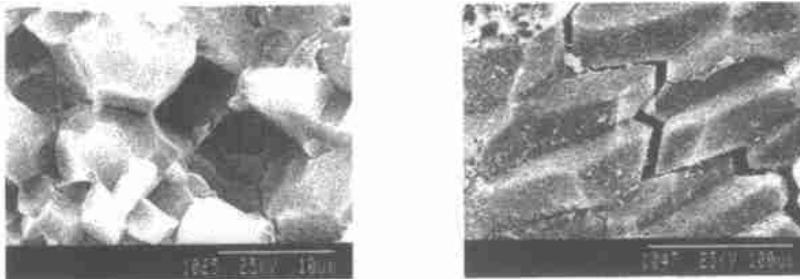
(b) 发生了玻璃化转变

图3 玻璃化转变对稻米干燥后胚乳组织微观结构的影响

度时,就发生了由玻璃态向高弹态的转变,即发生了玻璃化转变。另外,含水率较高的稻米内部含有大量的小分子芳香族物质,这些小分子物质会吸收热量,随着水分子向外扩散,这使得含水率较高的稻米在较低的干燥温度下就会发生玻璃化转变。

### 2.6 玻璃化转变对稻米干燥后应力裂纹微观结构的影响

通过扫描电子显微镜观察玻璃化转变对稻谷干燥后应力裂纹微观结构的影响可以发现,未发生玻璃化转变的稻米,其内部的应力裂纹数量很少,即使产生了应力裂纹,也都短而窄(图 4(a)),而发生了玻璃化转变的稻米,其内部的应力裂纹数量较多,且每条裂纹都长而宽(图 4(b));因此,在干燥过程中,发生了玻璃化转变的稻米,品质会明显变差。



(a) 未发生玻璃化转变(×1 500)

(b) 发生了玻璃化转变(×200)

图 4 玻璃化转变对稻米干燥后应力裂纹微观结构的影响

### 2.7 玻璃化转变对稻米干燥后力学性能的影响

经过不同的热风温度干燥后,相同含水率的稻米所能够承受的破裂载荷不同。玻璃化转变对稻米干燥后力学性能的影响见图 5。其中,干燥温度为30 时,稻米未发生玻璃化转变,而干燥温度为 60 时,稻米则发生了玻璃化转变。对比图中的 2 条曲线可以看出,在含水率相同时,未发生玻璃化转变的稻米所能够承受的破裂载荷比发生了玻璃化转变的稻米要大。这充分说明,未发生玻璃化转变的稻米,其抵抗破裂的能力较强,干燥后不易产生应力裂纹,从而不会产生破裂和碎米等现象。因此,在干燥过程中要严格控制热风温度,使不同含水率的稻米在其玻璃化转变温度以下进行干燥处理,以保证稻米的品质良好。

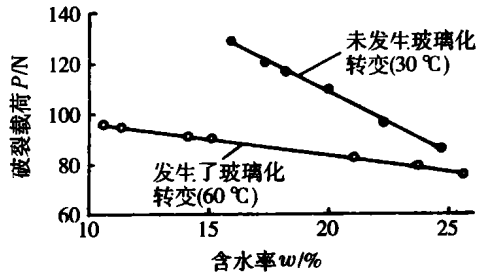


图 5 玻璃化转变对稻米干燥后力学性能的影响

## 3 结 论

1) 在干燥过程中,稻米会发生玻璃化转变现象。稻米的含水率越高,其玻璃化转变温度越低。随着差示扫描量热仪升温速度的提高,稻米的玻璃化转变温度也相应升高。用不同升温速度推导出升温速度是“0”时的温度值,以此作为稻米实际的玻璃化转变温度。得到了稻米的玻璃化转变温度  $T_g$  与其含水率  $w$  之间的关系方程式:  $T_g = 77.1 - 1.7w$ 。该方程为分析稻米干燥后品质的变化规律和设计合理的水稻干燥工艺提供了理论依据。

2) 稻米发生玻璃化转变以后,在干燥、冷却和贮藏等各个阶段产生的单裂、双裂、龟裂和总裂纹率都显著上升;其内部胚乳组织的淀粉颗粒变得杂乱无序,由原来有序的排列离散成无序

的颗粒状排列;产生的应力裂纹数量也明显增多,并且每条裂纹都长而宽。在含水率相同时,发生了玻璃化转变的稻米所能承受的破裂载荷比未发生玻璃化转变的稻米所能承受的破裂载荷要小,易出现碎米现象。

3)在干燥过程中,发生了玻璃化转变的稻米品质明显变差,因此,应尽可能防止其产生玻璃化转变。理论分析和试验研究结果表明,当干燥温度低于不同含水率稻米的玻璃化转变温度时,稻米的应力裂纹率会大大降低,从而可以显著提高干燥后的稻米品质。

### 参 考 文 献

- 1 郑先哲 水稻干燥机理、品质及合理干燥工艺参数的试验研究: [学位论文] 哈尔滨: 东北农业大学, 1999
- 2 蓝立文 高分子物理 西安: 西北工业大学出版社, 1986 61~ 75
- 3 张 开 高分子物理学 北京: 化学工业出版社, 1984 115~ 129
- 4 李 栋 稻谷干燥应力裂纹生成扩展及抑制的试验研究和机理分析: [学位论文] 北京: 中国农业大学, 2001
- 5 何平笙 高聚物的力学性能 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997. 117~ 139