

# 干燥过程中玉米籽粒水分扩散系数及热特性研究

姜 平, 李兴军\*

(国家粮食局科学研究院, 北京 100037)

**摘要:**在45~75℃干燥箱中,分析了初始水分27.1%~34.5%的五个玉米品种含水率随时间的变化,并以修正的扩散方程(MPage)描述水分解吸速率,对平板状玉米粒采用斜率法计算水分扩散系数。MPage很好地拟合了干燥过程水分比率(MR)随时间的变化曲线( $R^2 > 0.94$ , MRE < 6.23%)。在75℃干燥,玉米解吸速率高达 $250 \times 10^{-5}$ ~ $350 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ,在150 min内降低到最低;在45℃干燥,解吸速率则高达 $75 \times 10^{-5}$ ~ $100 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ,在250 min内缓慢降低到最小值。在45~55℃干燥,龙江品种解吸速率曲线最低,郑单、先玉、唐抗、中糯四个品种的解吸速率曲线相似;在65~75℃干燥,唐抗品种解吸速率曲线最低,其他四个品种的解吸速率曲线相似。随着干燥温度的增加,玉米粒水分有效扩散系数增加;45~55℃水分有效扩散系数较接近,65~75℃水分有效扩散系数是45℃的2~3倍。龙江品种玉米在75℃干燥140 min和65℃干燥170 min,玉米裂纹破碎率明显增加。干燥温度和干燥时间不影响玉米的糊化温度起点、峰值、终点和峰值宽度,但是75℃干燥明显提高焓变和热流功率。

**关键词:**玉米, 干燥, 水分解吸速率, 水分有效扩散系数, 热特性, 游离氨基酸

## Effective moisture diffusivity and thermal property of shelled corn during drying

JIANG Ping, LI Xing-jun\*

(Academy of the State Administration of Grains, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The changes in moisture content of five shelled corn with initial moisture content 27.1%~34.5% were determined respectively at 45~75℃ in an electric heated blast oven, and a moisture diffusion equation (MPage) was modified to fit for the relationship between moisture ratio (MR) of samples and exposed time. A single corn kernel was considered geometrically to be a finite homogeneous slab shape, and its moisture diffusivity were given. The effective moisture diffusivity was calculated using a method of slope by plotting the experimental data in terms of  $\ln(MR)$  versus drying time. MPage fitted well for the relationship between MR of samples and exposed time with  $R^2 > 0.94$ , and MRE < 6.23%. The desorption rates of corn dried at 75℃ initially were  $250 \times 10^{-5}$ ~ $350 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , and decreased to minimum within 150 min, but those dried at 45℃ initially were  $75 \times 10^{-5}$ ~ $100 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , and slowly decreased to minimum within 250 min. Among the five corn varieties, at drying temperature of 45~55℃, cv. Longjiang had the minimum desorption rate, but other four varieties (Zhengdan, Xianyu, Tangkang, Zhongnuo) had the similar desorption rates. At drying temperature of 65~75℃, cv. Tangkang had the minimum desorption rate, but other four varieties had the similar desorption rates. The effective moisture diffusivity of corn increased with an increase in drying temperature. The effective moisture diffusivity of corn dried at 45~55℃ was approximate. The effective moisture diffusivity of corn dried at 65~75℃ was 1~2 times higher than that dried at 45℃. Fast green FCF dye showed that corn kernels of Longjiang variety were significantly broken during drying 140 min at 75℃, or 170 min at 65℃. Drying temperature and time had little effect on the onset ( $T_o$ ), peak ( $T_p$ ), conclusion ( $T_c$ ) temperature as well as temperature ranges ( $T_c - T_o$ ) of gelatinization, but the drying temperature of 75℃ significantly increased gelatinization enthalpy and thermal power.

**Key words:** corn; drying; moisture desorption rate; effective moisture diffusivity; thermal property; free amino acid

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)15-0053-08

doi: 10.13386/j. issn1002-0306. 2016. 15. 002

收稿日期: 2015-11-16

作者简介: 姜平(1987-), 女, 硕士, 实习研究员, 研究方向: 粮食生化与多糖工程, E-mail: jiangping2552@163.com。

\* 通讯作者: 李兴军(1971-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 粮食生化与多糖工程, E-mail: lixingjun888@aliyun.com。

基金项目: 粮食公益性行业科技专项(201313001-03)。

玉米是我国主要粮食作物之一,东北、西北、华北等地的玉米产量约占我国粮食总产量的20%~27%;玉米是晚秋作物,收获后的含水率偏高。在东北地区,粮食仓储部门收购的大部分是高水分玉米,正常年份玉米含水率也有20%~25%,个别年份可达35%以上<sup>[1]</sup>。目前国内使用的玉米干燥机普遍存在干燥过程控制较不准确、出机粮含水率不均衡、烘后粮食品质下降、能耗高等问题<sup>[2]</sup>。因此,研究高水分玉米的干燥理论及技术,具有重要的实践意义。关于不同干燥条件对玉米不同品种的干燥特性及淀粉糊化特性报道有限。

干燥是热和质量同时传递过程。粮食干燥期间,水分从粮食转移到空气,干燥空气供给的潜热蒸发水分。了解干燥过程粮食温度和含水率的变化及干燥条件的影响,有利于科学设计干燥工艺、提高干燥效率。数学模型用于模拟干燥过程。描述深床干燥的对数模型分析干燥速率与粮层深度有关的粮食温度之关系,计算简便,但是预测准确性差<sup>[3]</sup>。平衡模型假定空气与粮食的温度是平衡的,粮食含水率总是处于平衡状态,仅解出空气湿度和温度,该类模型适合非常慢的干燥过程。第三类干燥模型是非平衡模型,也称为偏微分方程模型,遵守一定体积内的热和质量守恒法则,有合理的热力学基础<sup>[3-4]</sup>。这类模型原理上用于高温干燥,可用于所有干燥/冷却理论<sup>[4]</sup>。本研究采用修正的Page方程描述了薄层干燥过程玉米水分解吸速率及有效扩散系数,进而比较了低温(45~75℃)干燥过程中玉米破碎率及热特性的变化。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

本研究采用的玉米品种包括郑单958(含水率10.8%)、先玉335(11.1%)、唐抗(10.4%)、中糯(11.2%),加水调至含水率35%的样品,在13℃平衡10 d以上,每天混匀1次。高水分龙江品种(含水率27.1%)在-20℃保存。

快氯FCF染料 Sigma公司;NaOH,冰醋酸,95%乙醇,茚三酮,醋酸钠,亮氨酸分析纯 国药集团北京化学试剂公司;超纯蒸馏水 自制;液氮 北温气体厂。

AL204-IC型万分之一天平 Metter Toledo仪器有限公司;DHG-9040A电热恒温鼓风干燥箱 杭州蓝天仪器厂;JFSD-100-II粉碎机 上海嘉定粮油仪器有限公司;碳氢氮元素分析仪 M366774 德国ELEMENTAR;差异量热扫描仪(DSC)200F3 德国Netzsch公司;SG3-30k冷冻离心机 德国SIGMA公司;游标卡尺;WH-866混合仪 太仓华利达实验室设备公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 干燥过程玉米籽粒取样与解吸速率分析 高水分玉米样品在电热恒温鼓风干燥箱中分别以45、55、65、75℃干燥,样品置于孔径4 mm的圆底筛(筛子直径22 cm、高度5 cm)。每个品种用样品约500 g,每个干燥温度每次取样15 g,其中10 g按照国标粉

碎测定含水率,另外5 g测定籽粒厚度。龙江品种45℃干燥,每30 min取样一次,直到270 min;55℃干燥每20 min取样一次,直到180 min;65℃干燥每15 min取样一次,直到135 min;75℃干燥每15 min取样一次,直到150 min。高水分郑单、先玉、唐抗、中糯品种的样品45℃干燥取样时间是0、60、120、180、240、300、360 min;55℃干燥则0、50、100、150、200、250、300 min;65℃干燥每30 min取样一次,直到210 min;75℃干燥每20 min取样一次,直到140 min。所有干燥的样品在25℃缓苏4 h。籽粒长度、宽度(宽上、宽中、宽下)、厚度采用电子游标卡尺测定,每粒玉米测定2次。

采用扩散方程,假定粮粒是均质的<sup>[5]</sup>。在恒定温度下,粮粒内发生水分扩散,水分扩散方程单独足以描述水分运动。Page方程,是速率常数k为反应级数n的动力学方程,本研究考虑温度(θ)影响<sup>[6]</sup>,对其修正为:

$$MR = a \exp[-kt^n \times \exp(-b/(\theta + 273))] \quad \text{式(1)}$$

式中,θ是温度,℃;a、b、k、n是方程系数。对方程1求出,分析玉米籽粒水分吸附/解吸速率( $10^{-5} \text{ min}^{-1}$ )。

$$d(M_t)/dt = (M_0 - M_e) \times a \times \exp(-kt^n \exp(-b/(\theta + 273))) \times (-k \times n \times t^{n-1} \exp(-b/(\theta + 273))) \quad \text{式(2)}$$

方程1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、残差平方和、标准差、平均相对误差百分率来分析模型的拟合情况。 $R^2$ 是基本的判定标准,RSS和SE决定拟合的好坏。小于10%较好。

### 1.2.2 玉米籽粒有效水分扩散系数和活化能分析

通常认为粮粒内水分流动采用扩散方式(液体或蒸汽)<sup>[7]</sup>。本研究将玉米籽粒假定为平板状,其水分扩散偏微分方程可以写成

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ D_{\text{eff}} \frac{\partial M}{\partial x} \right] \quad \text{式(3)}$$

式中,M是含水率(小数表示);t是时间(h);是有效水分扩散系数( $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ );x是沿着平板半厚度L水分扩散的位点(m)。假定最初和边界条件:当t=0,-L≤x≤+L,M(x,0)=M<sub>0</sub>;当t>0,x=±L,M(x,t)=M<sub>e</sub>;当t>0,x=0, $\frac{\partial M}{\partial t}=0$ 。

对以半厚度对称的板状玉米籽粒,具有上述最初和边界条件,按照Crank<sup>[8]</sup>对平板进行平均化处理,就单一籽粒内平均含水率获得了方程3的分析解为,

$$MR = \left( \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 (2n+1)^2}{4L^2} D_{\text{eff}} t \right] \quad \text{式(4)}$$

式中,MR是水分比率;MR=(M<sub>t</sub>-M<sub>e</sub>)/(M<sub>0</sub>-M<sub>e</sub>);M<sub>t</sub>是样品t h的含水率,M<sub>0</sub>是样品初始水分,M<sub>e</sub>是平衡含水率,含水率均以湿基、小数表示,L是玉米籽粒半厚度(m)。

当n=(0,2),方程4展开为,

$$\begin{aligned} \text{MR} = & 0.8106 \exp\left(-\frac{2.4674 D_{\text{eff}}}{L^2} t\right) + 0.09006 \exp\left(-\frac{22.2066 D_{\text{eff}}}{L^2} t\right) \\ & + 0.03242 \exp\left(-\frac{61.685 D_{\text{eff}}}{L^2} t\right) \quad \text{式(5)} \end{aligned}$$

在方程5系列解中,右边第一项占主导地位,因此将方程5以自然对数形式写成,

$$\ln(\text{MR}) = \ln(0.8106) - \left(\frac{2.4674}{L^2}\right) D_{\text{eff}} t \quad \text{式(6)}$$

本研究中就  $\ln(\text{MR})-t$  数据作图,采用斜率方法计算不同温度下玉米籽粒有效水分扩散系数  $D_{\text{eff}}$ 。

$$[\ln(\text{MR}) = -0.209981 - Bt] \quad \text{式(7)}$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{-B}{\left(\frac{2.4674}{L^2}\right)} \quad \text{式(8)}$$

以 Arrhenius 关系表示有效水分扩散系数( $D_{\text{eff}}$ )对绝对温度(T)的依赖性,则为

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{式(9)}$$

式中, $D_0$  是 Arrhenius 方程的预指数因子; $E_a$  是活化能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  是气体常数 ( $0.008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  是绝对空气温度 (K)。活化能以  $\ln(D_{\text{eff}})-1/T$  曲线的斜率获得。

**1.2.3 玉米样品裂纹破碎率 FCF 染色法测定** 干燥过程玉米裂纹破碎率分析,参考文献[9]。每个品种用样约 640 g,每个温度每次取样 70 g,其中 10 g 用于测定含水率;另外 60 g 用于快绿 FCF 染色,即取样品 20 g,平行三次,0.1% 快绿 FCF 染料 40 mL 染色 20 min,用蒸馏水冲洗直至水呈现无色,再用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 洗脱液 40 mL 洗脱 30 min,对洗脱液测定  $D_{610}$ 。采用  $D_{610}$  与裂纹破碎率之间的线性方程计算裂纹破碎率。

**1.2.4 玉米样品蛋白质和游离氨基酸含量测定** 玉米样品粉碎(60 目筛)后,蛋白质含量测定采用全自动氮元素快速分析仪,乘以系数 5.95。游离氨基酸含量测定按照文献[10]。称取 1.0 g 玉米粉加入 15 mL 超纯水,研磨,在室温下提取 5 min,在 4 °C 4000 r/min 离心 10 min,上清液即为提取液。吸取 0.50 mL 样品提取液于 10 mL 带塞刻度试管中,依次加入超纯水 0.25 mL、醋酸缓冲液 0.5 mL、3% 苏打水 0.5 mL,混匀,盖上塞子。置沸水浴中 12 min,冷却,立即于每管中加入 95% 乙醇 5 mL,塞好塞子,剧烈涡旋试管。最终溶液显示蓝紫色,于 570 nm 波长下测其吸光值。以亮氨酸作标准曲线,游离氨基酸含量单位是  $\mu\text{g}$  氨基酸/g dw。

表 1 玉米干燥过程 MR 随时间变化曲线的拟合系数及生物统计参数

Table 1 The fitting parameters and statistic parameters of modified Page equation on the plot of MR-time of shelled corn during drying

玉米品种	初始水分 (%)	MPage 方程系数				生物统计参数		
		A	K	N	B	RSS( $\times 10^{-2}$ )	SE( $\times 10^{-3}$ )	$R^2$
龙江	27.1	0.982	638.538	1.118	3721.899	19.590	5.600	0.9472
郑单	34.5	0.995	376.314	0.854	3183.507	4.944	1.902	0.9829
先玉	34.4	0.994	479.384	0.909	3343.111	4.102	1.578	0.9863
唐抗	33.7	0.996	502.696	0.844	3275.641	9.473	3.644	0.9672
中糯	33.1	0.998	292.795	0.927	3221.142	4.841	1.862	0.9837
								2.8450

**1.2.5 玉米样品的糊化温度测定** 玉米粉(过 80 目筛)的热特性采用差热量热扫描仪测定。在铝坩埚称取 5.0~5.2 mg 样品,按照质量比 2:1 加入蒸馏水,密封后 4 °C 过夜。DSC 温度扫描从 20 °C 到 110 °C,加热速率是 10 °C/min。每个样品重复三次。

**1.2.6 数据处理** 采用随机区组实验设计,同一数据三个平行测定,数据以平均值 ± 标准差表示。LSD 检验中同一列不相同小写字母表示样品之间差异显著( $p < 0.05$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 MPage 方程系数

采用 MPage 方程,拟合本研究测定的高水分玉米样品干燥过程水分比率(MR)随时间的变化曲线,结果显示  $R^2 > 0.94$ , MRE < 6.23%,而 RSS、SE 较低(表 1)。因此,Mpage 方程系数用于分析玉米干燥过程水分解吸速率随时间的变化。

### 2.2 玉米干燥过程解吸速率变化

从图 1A~图 1E 看出,对初始水分 27.1%~34.5% 的玉米,在 45~75 °C 条件下干燥,5 个玉米品种均显示随着温度增加,水分解吸速率增大,干燥时间缩短。在 45 °C 下干燥,水分解吸速率曲线变化平缓,干燥时间较长。

从图 2A、图 2B 看出,在 45~55 °C 条件下干燥,龙江品种玉米水分解吸速率最低,而其他四个品种水分解吸速率较高,尤其是在 55 °C 条件下水分解吸速率接近。在 65~75 °C 条件下干燥,唐抗品种水分解吸速率最低,其他四个品种水分解吸速率较高、且接近(图 2C、图 2D)。

### 2.3 干燥过程玉米籽粒水分有效扩散系数及活化能

从表 2 看出,对初始水分 27.1%~34.5% 的玉米样品,对 5 个玉米品种,随着干燥温度增加,籽粒水分有效扩散系数增加;45~55 °C 水分有效扩散系数较接近,65~75 °C 水分有效扩散系数是 45 °C 的 2~3 倍。在干燥温度 55 °C,龙江品种玉米的有效扩散系数最大,为  $3.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 65~75 °C 则为  $5.56 \times 10^{-8} \sim 5.82 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 5 个玉米品种中居中。唐抗品种在 45~55 °C 干燥温度有效水分扩散系数则为  $2.17 \times 10^{-8} \sim 2.88 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 75 °C 则为  $8.33 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 5 个玉米品种中最大。

在 45~75 °C,五个玉米品种籽粒活化能变化范围  $27.35 \sim 36.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_0$  变化范围为  $7.332 \times 10^{-4} \sim 2.406 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,其中唐抗品种的籽粒活化

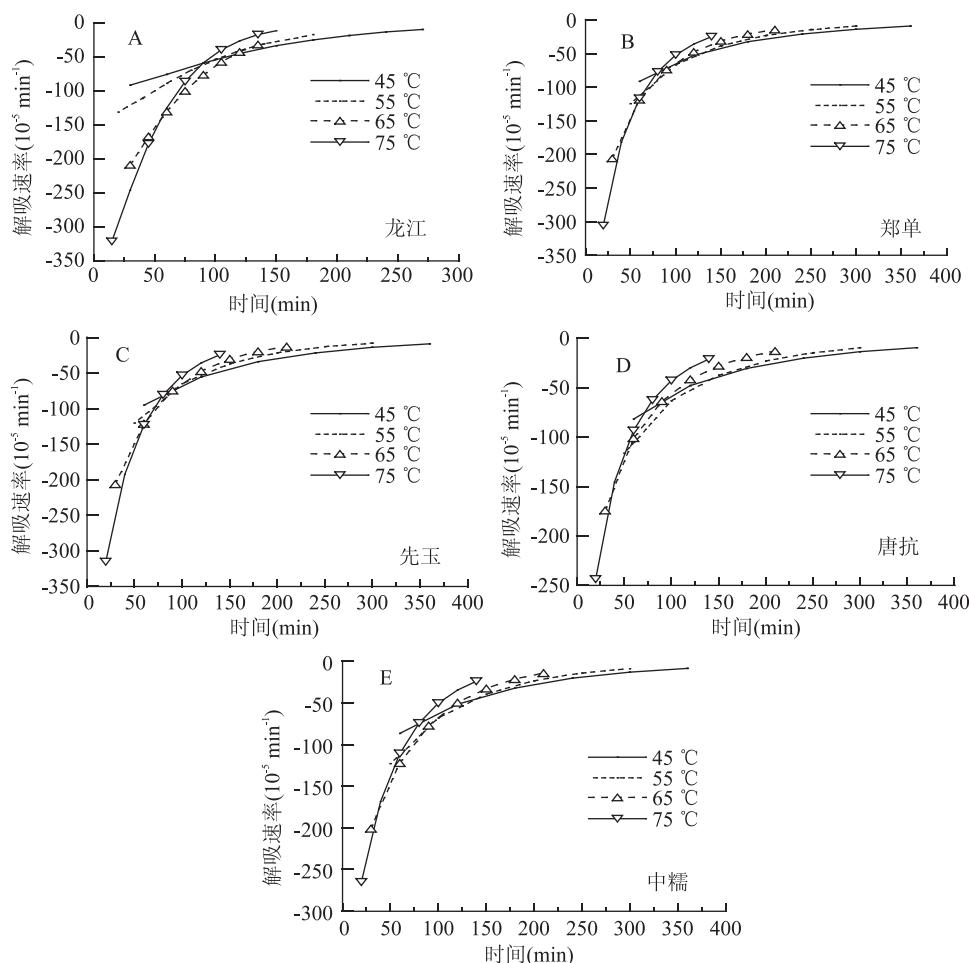


图1 五个品种玉米籽粒水分解吸速率

Fig.1 The moisture desorption rates of five varieties of shelled corn

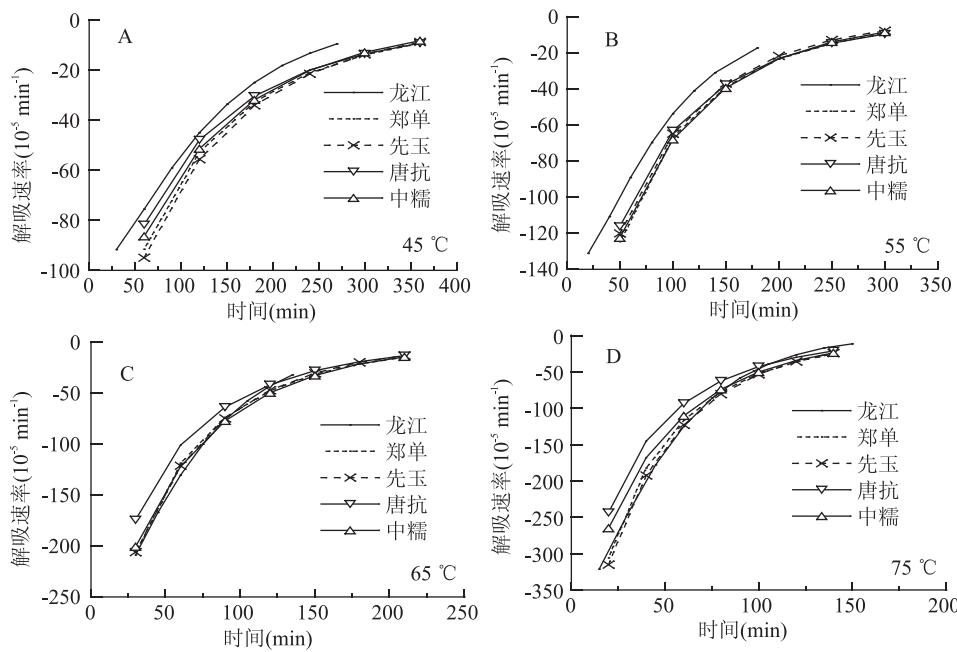


图2 不同玉米品种干燥过程水分解吸速率比较

Fig.2 Comparison in moisture desorption rates of five varieties of shelled corn

能和  $D_0$  最大(表3)。

#### 2.4 干燥过程玉米籽粒裂纹破碎率

从表4看出,对于龙江品种的玉米,与45 °C干燥

130 min 和 260 min 比较,在 75 °C 干燥 140 min 和 65 °C 干燥 170 min,玉米裂纹破碎率明显增加,其破碎率超过了 10%。

表2 不同干燥温度下玉米籽粒水分有效扩散系数( $D_{\text{eff}}$ )

Table 2 Moisture effective diffusivity of corn kernels at different drying temperature

品种	温度(℃)	厚度(mm)	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1})$
龙江	45	4.46	$2.16 \times 10^{-8}$
	55	4.46	$3.08 \times 10^{-8}$
	65	4.46	$5.56 \times 10^{-8}$
	75	4.46	$5.82 \times 10^{-8}$
郑单	45	5.44	$2.58 \times 10^{-8}$
	55	5.41	$2.43 \times 10^{-8}$
	65	5.64	$5.91 \times 10^{-8}$
	75	5.25	$5.17 \times 10^{-8}$
先玉	45	4.94	$2.15 \times 10^{-8}$
	55	5.02	$2.83 \times 10^{-8}$
	65	5.02	$3.98 \times 10^{-8}$
	75	5.21	$6.11 \times 10^{-8}$
唐抗	45	5.78	$2.88 \times 10^{-8}$
	55	5.78	$2.17 \times 10^{-8}$
	65	5.78	$5.11 \times 10^{-8}$
	75	5.78	$8.33 \times 10^{-8}$
中糯	45	5.44	$2.28 \times 10^{-8}$
	55	5.44	$2.85 \times 10^{-8}$
	65	5.44	$4.17 \times 10^{-8}$
	75	5.44	$6.33 \times 10^{-8}$

表3 不同温度范围玉米籽粒活化能

Table 3 Activation energy of corn kernels

品种	温度(℃)	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$D_0$ (m <sup>2</sup> ·min <sup>-1</sup> )
龙江	45~75	33.01	$5.839 \times 10^{-3}$
郑单	45~75	27.35	$7.332 \times 10^{-4}$
先玉	45~75	31.82	$3.472 \times 10^{-3}$
唐抗	45~75	36.78	$2.406 \times 10^{-2}$
中糯	45~75	31.56	$3.273 \times 10^{-3}$

注: $E_a$ , 活化能;  $D_0$ , Arrhenius 方程的预指数因子。

## 2.5 干燥过程中玉米蛋白质、游离氨基酸含量及糊化温度变化

从表5看出, 对初始水分21.43%~24.59%的玉米, 随着干燥温度提高和干燥时间延长, 与原始样品比较, 玉米含水率显著降低, 蛋白质出现增加趋势, 游离氨基酸总量则显著减少。

表6显示, 对正常含水率的玉米样品制成的粉, 两个白玉米品种(唐抗、中糯)样品的糊化峰值温度( $T_p$ )、糊化结束温度( $T_e$ )、峰宽( $T_e - T_p$ )均显著高于三个黄玉米品种(龙江、郑单、先玉)样品。

从表7看出, 干燥温度及干燥时间不影响玉米糊化温度起点、峰值、终点和峰值宽度, 但是75℃干燥显著地( $p < 0.05$ )提高其焓变和热流功率。

## 3 讨论

赵学工等<sup>[2]</sup>进行玉米薄层干燥实验指出, 影响玉米薄层干燥速率最显著的因子是热风温度, 而热风流速的影响不显著, 随着热风温度的增加, 玉米的干

表5 干燥过程中玉米的蛋白质及游离氨基酸含量的变化

Table 5 Changes in the contents of protein and amino acids of shelled corn during drying

干燥样品	含水率(%)	蛋白质(%)	游离氨基酸(μg氨基氮/g干基)
郑单原始样	23.28	7.21	$277.01 \pm 10.12^b$
45℃ 130 min	15.36	8.35	$313.71 \pm 16.72^a$
45℃ 260 min	10.92	8.29	$285.23 \pm 10.38^b$
55℃ 100 min	18.1	7.94	$163.81 \pm 9.75^d$
55℃ 200 min	14.3	8.08	$186.55 \pm 8.49^e$
65℃ 85 min	11.82	7.76	$71.9 \pm 3.88^g$
65℃ 170 min	10.22	8.78	$108.09 \pm 0.41^e$
75℃ 70 min	15.1	6.86	$65.33 \pm 7.71^g$
75℃ 140 min	8.77	8.97	$85.94 \pm 7.73^f$
先玉原始样	21.43	7.83	$294.13 \pm 25.91^a$
45℃ 130 min	12.35	8.58	$270.08 \pm 9.94^{ab}$
45℃ 260 min	12.66	9.08	$255.29 \pm 5.33^b$
55℃ 100 min	15.29	9.02	$102.95 \pm 7.61^g$
55℃ 200 min	9	8.98	$159.97 \pm 5.45^e$
65℃ 85 min	13.96	7.85	$134.10 \pm 2.57^f$
65℃ 170 min	10.08	8.99	$205.11 \pm 6.05^e$
75℃ 70 min	13.96	7.85	$143.42 \pm 12.86^{ef}$
75℃ 140 min	7.94	9.07	$186.74 \pm 11.19^d$
唐抗原始样	24.59	9.33	$295.51 \pm 18.82^a$
45℃ 130 min	13.48	10.72	$219.19 \pm 24.61^b$
45℃ 260 min	11.23	10.88	$248.58 \pm 10.32^b$
55℃ 100 min	15.04	11.11	$112.81 \pm 3.08^d$
55℃ 200 min	10.94	10.81	$114.05 \pm 4.75^{cd}$
65℃ 85 min	10.36	10.89	$93.21 \pm 2.72^e$
65℃ 170 min	8.79	10.62	$107.75 \pm 2.37^d$
75℃ 70 min	15.4	10.34	$120.19 \pm 5.81^{cd}$
75℃ 140 min	10.36	10.67	$124.13 \pm 5.44^e$

注:蛋白质测定采用2个平行样品。

燥速率加快, 热风温度超过50℃时裂纹率明显增加, 超过60℃时发芽率明显降低。本研究在电热恒温鼓风干燥箱分析了45~75℃对5个玉米品种75~100g高水分(初始含水率27.1%~34.5%)样品的干燥, 随着干燥温度提高, 将玉米含水率降到安全水分的时间明显缩短。分析其机理, 在75℃干燥, 玉米解吸速率高达 $250 \times 10^{-5}$ ~ $350 \times 10^{-5}$  min<sup>-1</sup>, 在150 min内降低到最低; 45℃干燥玉米的解吸速率最高 $75 \times 10^{-5}$ ~ $100 \times 10^{-5}$  min<sup>-1</sup>, 在250 min缓慢内降低到最小值。在45~55℃干燥温度, 龙江品种解吸速率曲线较低, 郑单、先玉、唐抗、中糯四个品种的解吸速率曲线相似; 在65~75℃干燥温度, 唐抗品种解吸速率曲线较低, 其他四个品种的解吸速率曲线相似。随着干燥温度增加, 粒子水分有效扩散系数增加; 45~55℃水分有效扩散系数较接近, 65~75℃水分有效扩散系数是45℃的2~3倍。在干燥温度55℃, 龙江品种的有效扩散系数最大, 为 $3.08 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>, 在65~75℃则为 $5.56 \times 10^{-8}$ ~ $5.82 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>, 在5个玉米品种中居中。唐抗品种在45~55℃干燥温度有效水分扩散系数则为 $2.17 \times 10^{-8}$ ~ $2.88 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>, 在

表4 不同干燥条件玉米籽粒的裂纹破碎率

Table 4 The fissure and breakage of shelled corn samples at different drying condition

干燥样品	含水率(%)	$D_{610}$	破碎率(%)
龙江原始	27.13	$0.281 \pm 0.034^d$	0
45 °C 130 min	18.28	$0.310 \pm 0.014^d$	0
45 °C 260 min	13.68	$0.421 \pm 0.040^e$	$3.07 \pm 1.12^d$
55 °C 100 min	15.84	$0.281 \pm 0.037^d$	0
55 °C 200 min	12.99	$0.561 \pm 0.059^b$	$7.21 \pm 1.77^b$
65 °C 85 min	14.87	$0.475 \pm 0.048^{bc}$	$4.67 \pm 1.41^e$
65 °C 170 min	12.01	$0.801 \pm 0.166^a$	$14.25 \pm 4.87^a$
75 °C 70 min	14.71	$0.314 \pm 0.034^d$	0
75 °C 140 min	10.25	$0.708 \pm 0.002^a$	$11.53 \pm 0.06^a$
郑单原始样	34.52	$0.051 \pm 0.002^e$	0
45 °C 130 min	20.39	$0.085 \pm 0.001^b$	0
45 °C 260 min	15.47	$0.088 \pm 0.001^b$	0
55 °C 100 min	19.43	$0.093 \pm 0.009^b$	0
55 °C 200 min	15.08	$0.096 \pm 0.009^{ab}$	0
65 °C 85 min	18.31	$0.087 \pm 0.004^b$	0
65 °C 170 min	13.81	$0.100 \pm 0.005^a$	0
75 °C 70 min	16.91	$0.098 \pm 0.009^{ab}$	0
75 °C 140 min	12.46	$0.108 \pm 0.013^a$	0
先玉原始样	34.36	$0.059 \pm 0.008^e$	0
45 °C 130 min	20.03	$0.077 \pm 0.013^e$	0
45 °C 260 min	16.37	$0.117 \pm 0.013^b$	0
55 °C 100 min	19.23	$0.067 \pm 0.004^e$	0
55 °C 200 min	15.41	$0.114 \pm 0.006^b$	0
65 °C 85 min	17.91	$0.062 \pm 0.002^e$	0
65 °C 170 min	13.52	$0.195 \pm 0.013^a$	0
75 °C 70 min	17.53	$0.103 \pm 0.027^{bc}$	0
75 °C 140 min	12.92	$0.163 \pm 0.025^a$	0
唐抗原始样	24.59	$0.065 \pm 0.007^e$	0
45 °C 130 min	13.48	$0.060 \pm 0.002^e$	0
45 °C 260 min	11.23	$0.083 \pm 0.005^d$	0
55 °C 100 min	15.04	$0.072 \pm 0.007^{de}$	0
55 °C 200 min	10.94	$0.087 \pm 0.008^{cd}$	0
65 °C 85 min	10.36	$0.092 \pm 0.006^{cd}$	0
65 °C 170 min	8.79	$0.123 \pm 0.008^b$	0
75 °C 70 min	15.4	$0.098 \pm 0.006^e$	0
75 °C 140 min	10.36	$0.174 \pm 0.007^a$	0

注:不同字母表示差异显著( $p < 0.05$ )。

表6 正常含水率玉米样品的糊化温度

Table 6 The gelatinization temperature of corn sample at normal moisture content

样品	含水率(%)	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_e$ (°C)	峰宽(°C)	焓变(J/g)	热流功率(mW/mg)
龙江	11.1	$64.5 \pm 0.3^b$	$70.8 \pm 0.3^b$	$76.4 \pm 0.2^c$	$9.2 \pm 0.1^c$	$5.507 \pm 0.874^a$	$0.1099 \pm 0.0169^a$
郑单	10.8	$67.3 \pm 0.5^a$	$72.0 \pm 0.2^b$	$76.7 \pm 0.5^c$	$7.4 \pm 0.7^d$	$3.109 \pm 0.740^b$	$0.0791 \pm 0.0333^{ab}$
先玉	11.1	$65.1 \pm 0.4^b$	$71.2 \pm 0.4^b$	$76.1 \pm 0.1^c$	$8.7 \pm 0.5^c$	$3.277 \pm 0.372^b$	$0.0714 \pm 0.0122^b$
唐抗	10.4	$66.5 \pm 0.4^a$	$73.8 \pm 0.5^a$	$78.5 \pm 0.5^b$	$10.9 \pm 0.8^b$	$1.659 \pm 0.668^c$	$0.0302 \pm 0.0088^c$
中糯	11.2	$66.8 \pm 0.5^a$	$74.6 \pm 0.5^a$	$79.8 \pm 0.5^a$	$12.8 \pm 0.8^a$	$5.700 \pm 0.965^a$	$0.0862 \pm 0.0139^{ab}$

注: $T_o$ 糊化起始温度, $T_p$ 糊化峰值温度, $T_e$ 糊化结束温度。样品之间比较,不同小写字母表示  $p < 0.05$  显著水平。表7相同。

75 °C则为  $8.33 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在5个玉米品种中最大。在45~75 °C,五个玉米品种籽粒活化能变化范围  $27.35 \sim 36.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $D_0$  变化范围为  $7.332 \times 10^{-4} \sim 2.406 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,其中唐抗品种的籽粒活

表7 干燥过程中玉米样品的热特性变化

Table 7 Changes in thermal properties of corn samples during drying

干燥样品	$T_o$ (℃)	$T_p$ (℃)	$T_e$ (℃)	峰宽(℃)	焓变(J/g)	热流功率(mW/mg)
郑单原始样	$67.6 \pm 0.3^c$	$72.6 \pm 0.2^c$	$76.8 \pm 0.7^c$	$7.8 \pm 0.7^b$	$4.982 \pm 0.388^c$	$0.0988 \pm 0.0018^d$
45℃ 130 min	$66.6 \pm 0.4^d$	$72.1 \pm 0.4^{cd}$	$77.9 \pm 0.6^c$	$9.3 \pm 0.5^a$	$5.012 \pm 0.661^c$	$0.0995 \pm 0.0054^d$
45℃ 260 min	$67.2 \pm 0.6^c$	$72.8 \pm 0.4^c$	$78.6 \pm 0.4^{bc}$	$8.8 \pm 0.4^{ab}$	$5.560 \pm 0.542^{bc}$	$0.1175 \pm 0.0062^c$
55℃ 100 min	$66.8 \pm 0.4^d$	$72.3 \pm 0.1^c$	$77.2 \pm 0.3^c$	$8.9 \pm 0.2^a$	$4.566 \pm 0.195^c$	$0.0949 \pm 0.0042^d$
55℃ 200 min	$67.7 \pm 0.1^c$	$72.5 \pm 0.1^c$	$77.9 \pm 0.1^c$	$8.9 \pm 0.2^a$	$6.024 \pm 0.731^{bc}$	$0.1216 \pm 0.0082^c$
65℃ 85 min	$67.1 \pm 0.1^d$	$71.9 \pm 0.0^d$	$77.6 \pm 0.2^c$	$8.5 \pm 0.2^b$	$6.231 \pm 0.268^b$	$0.1364 \pm 0.0023^b$
65℃ 170 min	$68.3 \pm 0.3^b$	$73.6 \pm 0.2^b$	$79.1 \pm 0.3^b$	$8.8 \pm 0.3^{ab}$	$5.604 \pm 0.680^{bc}$	$0.1187 \pm 0.0086^c$
75℃ 70 min	$68.8 \pm 0.1^a$	$74.0 \pm 0.0^a$	$80.6 \pm 0.4^a$	$9.1 \pm 0.2^a$	$5.956 \pm 0.255^b$	$0.1251 \pm 0.0023^c$
75℃ 140 min	$67.8 \pm 0.0^c$	$72.8 \pm 0.0^c$	$77.9 \pm 0.0^c$	$8.3 \pm 0.1^b$	$7.485 \pm 0.096^a$	$0.1634 \pm 0.0007^a$
先玉原始样	$65.6 \pm 0.4^b$	$70.7 \pm 0.1^c$	$76.5 \pm 0.1^c$	$8.9 \pm 0.1^b$	$2.418 \pm 0.168^e$	$0.0453 \pm 0.0016^f$
45℃ 130 min	$66.4 \pm 0.3^{ab}$	$71.4 \pm 0.5^{bc}$	$77.9 \pm 0.3^a$	$9.1 \pm 0.4^b$	$2.741 \pm 0.609^e$	$0.0547 \pm 0.0074^e$
45℃ 260 min	$65.9 \pm 0.6^b$	$71.7 \pm 0.2^b$	$77.4 \pm 0.5^{bc}$	$9.1 \pm 0.7^b$	$3.317 \pm 0.442^{de}$	$0.0691 \pm 0.0061^d$
55℃ 100 min	$65.3 \pm 0.3^b$	$72.0 \pm 0.8^{ab}$	$77.3 \pm 0.1^b$	$9.9 \pm 0.8^a$	$2.797 \pm 0.103^e$	$0.0551 \pm 0.0055^e$
55℃ 200 min	$64.6 \pm 0.4^c$	$70.9 \pm 0.9^{bc}$	$74.5 \pm 0.6^d$	$8.5 \pm 0.4^b$	$4.017 \pm 0.623^d$	$0.0527 \pm 0.0052^e$
65℃ 85 min	$64.2 \pm 0.1^c$	$71.5 \pm 0.0^b$	$77.9 \pm 0.0^b$	$11.6 \pm 0.0^a$	$6.456 \pm 0.058^a$	$0.1041 \pm 0.0004^c$
65℃ 170 min	$66.0 \pm 0.4^b$	$72.5 \pm 0.3^a$	$78.1 \pm 0.6^a$	$10.6 \pm 0.5^a$	$5.460 \pm 0.566^b$	$0.1003 \pm 0.0064^c$
75℃ 70 min	$66.9 \pm 0.3^a$	$72.7 \pm 0.1^a$	$77.3 \pm 0.1^b$	$7.8 \pm 0.1^c$	$4.737 \pm 0.026^e$	$0.1125 \pm 0.0002^b$
75℃ 140 min	$66.1 \pm 0.3^b$	$73.2 \pm 0.6^a$	$78.8 \pm 0.6^a$	$11.3 \pm 0.7^a$	$4.119 \pm 0.376^d$	$0.1680 \pm 0.0082^a$
唐抗原始样	$65.4 \pm 0.3^b$	$72.0 \pm 0.5^c$	$77.3 \pm 0.5^c$	$9.7 \pm 0.4^c$	$2.638 \pm 0.443^{cd}$	$0.0493 \pm 0.0058^c$
45℃ 130 min	$67.2 \pm 0.1^a$	$73.2 \pm 0.3^b$	$79.6 \pm 0.9^{bc}$	$10.9 \pm 0.6^b$	$2.837 \pm 0.509^{cd}$	$0.0493 \pm 0.0120^{bc}$
45℃ 260 min	$66.5 \pm 0.8^{ab}$	$72.5 \pm 0.6^{bc}$	$78.8 \pm 0.8^b$	$10.6 \pm 0.1^b$	$2.709 \pm 0.426^{cd}$	$0.0492 \pm 0.0062^c$
55℃ 100 min	$66.6 \pm 0.5^a$	$73.5 \pm 0.2^b$	$80.0 \pm 0.7^b$	$11.3 \pm 0.3^b$	$3.281 \pm 0.262^c$	$0.0563 \pm 0.0050^b$
55℃ 200 min	$66.4 \pm 0.5^a$	$72.3 \pm 0.8^{bc}$	$76.4 \pm 0.6^c$	$9.3 \pm 0.7^c$	$2.258 \pm 0.412^d$	$0.0455 \pm 0.0064^c$
65℃ 85 min	$67.9 \pm 0.3^a$	$73.3 \pm 0.2^b$	$79.5 \pm 0.5^b$	$12.5 \pm 0.5^a$	$3.871 \pm 0.258^b$	$0.0604 \pm 0.0019^b$
65℃ 170 min	$66.3 \pm 0.6^{ab}$	$73.7 \pm 0.6^b$	$78.6 \pm 0.8^{bc}$	$11.1 \pm 0.8^b$	$3.627 \pm 0.034^b$	$0.0635 \pm 0.0059^{ab}$
75℃ 70 min	$67.6 \pm 0.9^a$	$75.1 \pm 0.1^a$	$81.8 \pm 0.3^a$	$13.8 \pm 0.9^a$	$5.177 \pm 0.405^a$	$0.0733 \pm 0.0082^a$
75℃ 140 min	$65.4 \pm 0.4^b$	$72.5 \pm 0.0^c$	$81.5 \pm 0.4^a$	$12.9 \pm 0.1^a$	$5.204 \pm 0.261^a$	$0.0763 \pm 0.0020^a$

化能和  $D_0$  最大。

固绿 FCF 染色测定表明,对于龙江品种玉米,与 45℃ 干燥 130 min 和 260 min 比较,在 75℃ 干燥 140 min 和 65℃ 干燥 170 min,玉米裂纹破碎率明显增加。这可能与较高温度干燥后缓苏过程中籽粒内存在水分梯度有关。

进一步分析不同干燥温度对玉米粉淀粉特性的影响,本研究表明,干燥温度及干燥时间不影响玉米的糊化温度起点、峰值、终点和峰值宽度,但是 75℃ 干燥明显提高其焓变和热流功率。张玉荣等<sup>[11]</sup>指出,随着干燥温度的升高(50~90℃),玉米淀粉亮度、白度、峰值黏度、崩解黏度下降,最终黏度升高,糊化温度几乎没有明显变化。本研究深入工作是,采用气流速率可调节的薄层干燥装置研究干燥温度、水分扩散系数及玉米裂纹破碎率之间的关系。

#### 4 结论

玉米干燥过程中水分解吸速率变化可采用修正 Page 方程描述,实验采用的 5 个玉米品种水分解吸速率曲线相近。在 45~75℃ 范围,干燥温度越高,水分解吸速率和有效水分扩散系数越大,干燥时间越短。45~55℃ 水分有效扩散系数较接近,65~75℃ 水分有效扩散系数是 45℃ 的 2~3 倍。在干燥温度

55℃,5 个品种中龙江品种的有效扩散系数最大,为  $3.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 65~75℃ 则为  $5.56 \times 10^{-8} \sim 5.82 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 5 个玉米品种中居中;唐抗品种有效水分扩散系数在 45~55℃ 干燥温度为  $2.17 \times 10^{-8} \sim 2.88 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 75℃ 则最大,为  $8.33 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 45~75℃,五个品种的玉米籽粒活化能变化范围是 27.35~36.78 kJ·mol<sup>-1</sup>, $D_0$  变化范围为  $7.332 \times 10^{-4} \sim 2.406 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ,其中唐抗品种的籽粒活化能和  $D_0$  最大。

在干燥温度 45~75℃ 范围,随着干燥温度提高和干燥时间的延长,玉米籽粒蛋白质含量呈现增加趋势,而游离氨基酸含量显著减少;玉米粉的糊化温度起点、峰值、终点和峰值宽度不受影响,但是焓变和热流功率则呈现增加趋势。在 75℃ 干燥 140 min 和 65℃ 干燥 170 min,龙江品种玉米裂纹破碎率显著增加。

#### 参考文献

- [1] 中国储备粮管理总公司,辽宁省粮食科学研究所.粮食干燥系统实用技术[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,2005:1~75.

(下转第 65 页)

- protein – A molecular mechanism study [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 116–127.
- [9] Salazar N, Dewulf E M, Neyrinck A M, et al. Inulin – type fructans modulate intestinal *Bifidobacterium* species populations and decrease fecal short-chain fatty acids in obese women [J]. *Clinical Nutrition*, 2015, 34(3): 501–507.
- [10] Mensink M A, Frijlink H W, Maarschalk K V D V, et al. Inulin, a flexible oligosaccharide I: Review of its physicochemical characteristics [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 405–419.
- [11] 林赛君, 肖海龙, 郭柏坤. HPLC\_ELSD 法测定乳粉及米粉中功能性低聚果糖 [J]. 中国卫生监测杂志, 2009, 19(5): 90–92.
- [12] 黄婧, 辛修锋. 不同功能性低聚糖的益生元功效比较 [J]. 中国食品添加剂, 2009(5): 30–33.
- [13] 尤新. 功能性低聚糖发展动向及前景 [J]. 中国食品添加剂, 2008(5): 45–49.
- [14] 陈瑞红. 短链菊粉对馒头品质的影响 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2014.
- [15] 罗登林, 武延辉, 徐宝成, 等. 菊粉在面制品中的应用现
- 状及展望 [J]. 食品科学, 2015, 35(3): 253–258.
- [16] Peressini D, Sensidoni A. Effect of soluble dietary fibre addition on rheological and breadmaking properties of wheat doughs [J]. *Journal Of Cereal Science*, 2009, 49(2): 190–201.
- [17] Karolini – Skaradzinska Z, Bihuniak P, Piotrow Skae, et al. Properties of dough and qualitative characteristics of wheat bread with addition of inulin [J]. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2007, 57(4): 267–270.
- [18] 吴洪新, 呼天明, 张存莉, 等. 菊苣菊粉提取与纯化研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(06): 91–95.
- [19] 郭波莉, 魏益民, 张国权, 等. 馒头品质评价方法探析 [J]. 麦类作物学报, 2002, 22(3): 7–10.
- [20] 王月霞, 周佳栋, 曹飞, 等. 盐碱滩涂菊芋菊糖的提取纯化及其聚合度分布 [J]. 食品科学, 2011, 32(12): 164–168.
- [21] Poinot P, Arvisenet G, Grua Priol J, et al. Influence of inulin on bread: kinetics and physicochemical indicators of the formation of volatile compounds during baking [J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(4): 1474–1484.

(上接第 52 页)

- [18] Saeki K, Kumagai H. Seasonal variations of nutritive components and several nutritive elements in short-neck clam, *Tapes japonica* [J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 1980, 46(3): 341–344.
- [19] 王李宝, 凌云, 黎慧, 等. 不同季节四角蛤蜊软体中主要营养成分分析 [J]. 水产养殖, 2013, 34(1): 4–6.
- [20] 胡笑丛. 牡蛎、文蛤、缢蛏中十种无机元素的质量比分析 [J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2005, 10(4): 311–313.
- [21] Wang X, Zhou Y, Yang H, et al. Investigation of heavy metals in sediments and Manila clams *Ruditapes philippinarum* from Jiaozhou Bay, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 170: 631–643.
- [22] Zhao L, Yang F, Wang Y, et al. Seasonal variation of metals in seawater, sediment, and Manila Clam *Ruditapes philippinarum* from China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2013, 152: 358–366.
- [23] Li Y, Yu Z, Song X, et al. Trace metal concentrations in suspended particles, sediments and clams (*Ruditapes philippinarum*) from Jiaozhou Bay of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 121: 491–501.
- [24] Zhao L, Yang F, Yan X, et al. Heavy metal concentrations in surface sediments and Manila clams (*Ruditapes philippinarum*) from the Dalian coast, China after the Dalian port oil spill [J]. *Biological Trace Element Research*, 2012, 149(2): 241–247.

(上接第 59 页)

- [2] 赵学工, 高树成, 王赫, 等. 玉米薄层干燥特性对比实验研究 [J]. 粮食加工, 2014, 39(4): 60–63.
- [3] Cenkowski S, Jayas DS, Pabis S. Deep-bed grain drying – a review of particular theories [J]. *Drying Technology*, 1993, 11: 1553–1581.
- [4] Sun DW, Woods JL. Simulation of the heat and moisture transfer process during drying in deep grain beds [J]. *Drying Technology*, 1997, 15(10): 2479–2508.
- [5] Haghghi K, Irudayaraj J, Stroshine RL, et al. Grain kernel drying simulation using the finite element method [J]. *Trans of the ASAE*, 1990, 33(6): 1957–1965.
- [6] Sootjarit S, Jittanit W, Phompan S, et al. Moisture sorption behavior and drying kinetics of pre-germinated rough rice and pre-germinated brown rice [J]. *Trans of the ASABE*, 2011, 54(1): 255–263.
- [7] Ece MC, Cihan A. A liquid diffusion model for drying rough rice [J]. *Trans of the ASAE*, 1993, 36(3): 837–840.
- [8] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford, UK: Oxford University Press, 1975, 2<sup>nd</sup> edition: 28–68.
- [9] 任强, 姜平, 张来林, 等. 采用 FCF 染色法测定粮食破碎率 [J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 50–53, 59.
- [10] 李兴军, 姜平, 陆晖. 小麦及加工品中游离氨基酸总量测定 [J]. 粮食科技与经济, 2013, 38(1): 35–36.
- [11] 张玉荣, 周显青, 成军虎, 等. 干燥条件对玉米淀粉颗粒形态、色泽和糊化特性的影响 [J]. 粮食与饲料工业, 2012(3): 21–23.