doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.07.036

水稻种子热力学及流变特性测定与数学模拟分析*

严平宇¹ 李 栋¹ 毛志怀¹ 田 野^{2,3} 李鑫星^{2,3} (1.中国农业大学工学院,北京 100083; 2.中国农业大学信息与电气工程学院,北京 100083; 3.农业部农业信息获取技术重点实验室,北京 100083)

摘要:通过动态机械分析仪(DMA)对水稻种子的热力学和流变特性进行了研究,并对种子的蠕变和应力松弛特性进行了数学模拟分析。研究表明,在DMA的加热过程中,可以明显检测到水稻种子的热转变区域,并从加热过程中样品的长度变化可得出随着含水率从(11.3±0.23)%增加到(24.3±0.47)%,样品玻璃化转变温度从(71.37±2.76)℃降低到(31.84±2.51)℃。线性模型和 Gordon-Taylor 公式模型能很好地模拟水稻种子的玻璃化转变温度和含水率之间的关系,并且具有很高的决定系数(*R*²>0.98)。通过水稻种子的蠕变和应力松弛特性分析表明,五元件开尔文模型和三元件麦克斯韦模型可以很好地模拟样品的蠕变和应力松弛特性,样品含水率和长度共同显著影响样品的蠕变特性,而只有含水率显著影响样品的应力松弛特性。

关键词:水稻种子 热力学特性 流变特性 动态机械分析仪 中图分类号: Q947.1; S339.3⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)07-0245-06

Mathematical Simulation Analysis of Rice Seeds on Thermal Dynamical and Rheological Properties

Yan Pingyu¹ Li Dong¹ Mao Zhihuai¹ Tian Ye^{2,3} Li Xinxing^{2,3}

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

3. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100083, China)

Abstract: The thermal dynamical and rheological properties as well as mathematical simulation analysis of rice seeds were studied by dynamic mechanical analysis (DMA). A long grain hybrid rice variety (Jinyou 974) grown in Hunan Province of China was used in this investigation. The results showed that the thermal transition was observed obviously and the length change of rice seeds with a loaded constant force along the major axis direction was detected during temperature scanning. The glass transition temperature decreased from (71.37 ± 2.76) °C to (31.84 ± 2.51) °C with moisture content increased from (11.3 ± 0.23) % to (24.3 ± 0.47) %. Both the linear function and Gordon-Taylor model can adequately represent the variation of glass transition temperature scanning. 5-element Kelvin model and 3-element Maxwell model could match the creep and relaxation behavior of rice seeds well and the results showed that the creep behavior was significantly affected by its moisture content and length, while the relaxation behavior was only influenced by its moisture content. These indicated that there would be unavoidable stress cracks because of the influence of creep and relaxation during storage and transportation process.

Key words: Rice seeds Thermal dynamical properties Rheological properties DMA

通讯作者:李鑫星,讲师,主要从事农业系统与知识工程研究,E-mail: lxxcau@ cau. edu. cn

收稿日期:2015-03-02 修回日期:2015-05-04

^{*}中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2013XJ021)、公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201003077)、国家大学生科学研 究与创业行动计划资助项目(201410019071)

作者简介: 严平宇,博士生,主要从事农产品干燥和农业物料特性研究,E-mail: yanpingyu1984@126.com

引言

我国水稻收获时含水率一般为 20% ~ 25%, 此时水稻种子充分成熟。为了保证收获后种子的品 质,水稻种子必须尽快进行有效的干燥,使含水率降 到安全贮藏标准以下。按照我国水稻种子的质量标 准,对于种子的干燥一般有以下要求:保证干后种子 发芽率不低于自然晾晒(不低于 80%);干后种子不 均匀度小于 2%;干后种子含水率一般低于粮食的 安全含水率(小于 13%)^[1-2]。

近些年来,国内外学者分别利用物理、化学、热 学、力学等手段对水稻性质进行了大量研究。在热 力学方面研究方法通常为差示扫描量热 (DSC)^[3-4]、热机械分析(TMA)^[5]、动态机械分析 (DMA)^[6-7]、动态热机械分析(DMTA)^[8]等。然而 在以上方法中,人们大都集中在对水稻颗粒的研究 或是其中某一成分的研究,例如淀粉^[9-12]、蛋白 质^[13]等,而对作为种用的种子热力学特性研究却不 多。此外,对于蠕变和应力松弛方面的研究则主要 集中在秸秆和牧草^[14-16]等方面,水稻种子在这方面 的研究较少。

水稻种子的热力学特性对种子的加工、储运及 品质具有重要意义。从本质上来说,所有农业物料 都是一个整体的生物系统,且不同于工程材料,因此 用理论分析方法来研究其力学特性比较困难。本文 通过动态机械分析仪(DMA)对不同含水率的水稻 种子进行相关的热力学特性研究,对水稻种子的蠕 变和应力松弛特性进行数学分析和模拟,以期对产 后水稻种子的减损及其品质控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

以湖南收获的金优 974 水稻种子为实验样品, 其初始湿基含水率为 25% 左右。在当地收获并处 理干净后,立即送到中国农业大学干燥实验室保存, 并放入自封袋中在 4℃冰箱内保存 3 d,以保持种子 的新鲜度。而已有的实验证明,在低温状态下,短时 间内存放的水稻并不会影响其干燥和热力学品质。

实验仪器主要为:101-3型电热恒温鼓风干燥 箱,上海路达实验仪器有限公司;CTR-800E型单 粒水分测定仪,日本 Shizuoka Seiki 公司;AB135-S 型十万分之一分析天平,瑞士 Mettler Toledo 公司; Q-800型动态机械分析仪(DMA),美国 TA 公司。

1.2 实验方法

从冰箱内选取籽粒饱满的水稻种子,分成不同 等份,放入干燥箱内进行干燥。采用薄层干燥方式, 通过不同的干燥时间生成含水率不同的样品,然后 以自封袋密封放入 4℃的冰箱中使其达到水分平 衡。

样品的湿基含水率由 CTR - 800E 型单粒水分 测定仪测定,实验前根据 ASABE 标准的烘箱法对其 校正。烘箱温度为 130℃,干燥时间为 19 h,最终可 以测得各个样品的含水率。

在 DMA 实验中,为适应压缩夹具的要求,在含 水率不同的各组样品中随机选取籽粒饱满的种子, 用砂纸磨成两端平行的椭圆柱。样品长度 L、宽度 W、厚度 T 用数码千分尺测量,样品的当量直径 D_p 计算式为^[14]

$$D_{p} = \left[L \frac{(W+T)^{2}}{4} \right]^{\frac{1}{3}}$$
(1)

为防止水分散失,在实验前以硅油包裹样品后 再进行实验。温度扫描范围为 20℃到 120℃。以上 实验中,均对同一组样品重复实验 3 次,求其平均值 作为实验结果。

1.3 数据分析

实验数据用 TA 仪器的分析软件 TA Universal Analysis 2000 进行分析。更进一步的数学分析、作 图等通过 Origin 8.0(美国 OriginLab 公司)和 SPSS 16.0(美国 SPSS 公司)实现。

2 实验结果与分析

2.1 DMA 温度扫描曲线分析

图 1 显示了水稻种子颗粒的储能模量 E'、损耗 模量 E''、力学损耗因子 tan δ (tan δ = E''/ E') 随温度 变化的关系曲线。从图中可以看出,随着温度的上 升,E'逐渐减小,在温度较低时,E'减小极为缓慢,当 温度升到 30℃左右时,其下降趋势变得明显,表明 样品已经开始逐渐变软,随着温度的继续上升,E'的 下降更明显,在40~80℃之间急剧下降,然后下降 趋势变缓,并逐渐趋于平衡。E"的变化与E'的变化 趋势相似,但其开始有一段增加的过程。首先,随着 温度的上升, E"开始缓慢上升, 到40℃左右时开始 急剧上升,并达到一个峰值,然后随着温度的继续增 加而逐渐减小,最后也趋于一个平衡值。而 $tan\delta$ 曲线 变化稍微复杂,由于 tan $\delta = E''/E'$,因此 tan δ 曲线的变 化体现了 E"和 E'的变化趋势。一般来说,这3条曲线 都能体现样品的热转变区域,然而由于3条曲线间 的相互关系,并不能明确地从中得出样品的具体转 变温度。

2.2 玻璃化转变温度及其模拟

图 2 是水稻种子在温度扫描时的长度变化曲线,纵坐标为负值表示水稻种子在温度扫描时长度



减小。从图中可以看出,随着温度的增加,样品的长 度变化总体趋势为逐渐减小。而在开始的一段时间 内,其变化极小,随着温度上升到 30℃左右时,开始 有了较为明显的变化,然后随着温度的上升其变化 幅度越来越大,并且在 55℃左右有一个明显的拐 点,随后变化幅度开始减小。在 70℃左右时,又出 现一个拐点,自此之后,样品的位移随着温度的增加 逐渐成为大致的线性变化过程。在两个拐点处做切 线,两线相交于一点,即为样品的玻璃化转变温度。



图 2 含水率为(16.9±0.32)%的水稻种子在温度 扫描中的长度变化曲线

Fig. 2 Displacement of rice seed against temperature curve with moisture content of (16.9 ± 0.32)%

对于理想的弹性体,应遵从胡克定律,即应力 σ 与应变 ε 成正比,即

$$\sigma = E\varepsilon \tag{2}$$

式中 E----材料的弹性常数

在 DMA 的压缩实验中,样品受到的应力 σ 为

$$\sigma = \frac{P}{\pi r^2} = \frac{4P}{\pi D_p^2} \tag{3}$$

式中 P——压力 r——样品当量半径 样品的应变 *s* 与其长度 *L* 的关系为

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \tag{4}$$

式中 Δ*L*——样品长度变化量 由式(2)~(4)可知

$$\frac{4P}{\pi D_p^2} = E \,\frac{\Delta L}{L} \tag{5}$$

所以

 $\Delta L = \frac{4PL}{E\pi D_p^2} \tag{6}$

从式(6)可知,在压力、当量直径和长度不变的 前提下,ΔL体现了模量 E 的变化。在图 1 中,弹性 模量 E'在一开始变化缓慢,然后逐渐加剧,在图 2 中长度 L 也有同样的变化趋势。

从图 1 和图 2 可知,样品模量的变化以及长度 的变化都表明了样品在加热过程中发生了热转变过 程,即有玻璃化的转变过程。从图 2 中可明显得出 当含水率为(16.9±0.32)%时,样品的玻璃化转变 温度为(57.01±2.48)℃。

图 3 为样品含水率为(11.3 ± 0.23)%、 (13.8±0.31)%、(16.9±0.32)%、(20.5 ± 0.24)%、(22.2±0.34)%、(24.3±0.47)%的玻璃化转变温度。从图中可以看出,随着含水率的增加,其转变温度逐渐降低,温度分别为(71.37±2.76)℃、(65.96±1.45)℃、(57.01±2.48)℃、(48.72±2.37)℃、(41.46±1.62)℃、(31.84±2.51)℃。对图中数据进行线性拟合,结果表明样品玻璃化转变温度 T_s 和含水率 *M*之间有很强的线性关系($R^2 > 0.98$)。其线性关系为



图 3 不同含水率的水稻种子玻璃化转变温度 Fig. 3 Glass transition temperature vs moisture

content of rice seeds

在模拟玻璃化转变温度上,Gordon-Taylor公式 被广泛应用于各种食品行业和粮食行业^[17],其表达 方式为

$$T_{g} = \frac{w_{1}T_{g1} + Kw_{2}T_{g2}}{w_{1} + Kw_{2}}$$
(8)

式中 T_{g1}、T_{g2}——绝干物料和纯水的玻璃化转变温度,纯水的玻璃化转变温度为

$$-135^{\circ}$$
C, $\mathbb{P} T_{g^2} = -135^{\circ} C^{\lfloor 18 \rfloor}$

w₁、w₂——绝干物料和纯水的质量分数 K——常数,表达了水分在样品中起的增塑 剂作用 (9)



因此,Gordon - Taylor 公式可以改写为

$$T_{g} = \frac{(1-M)T_{g1} - 135KM}{1-M+KM}$$
(10)

通过 SPSS 对其进行非线性拟合,并且基于 Gordon – Taylor 公式和线性方程的一致性,分别作了 不固定和固定绝干物料的玻璃化转变温度(T_{g1} = 106.48℃)的参数拟合,其结果如表1所示。

2.3 蠕变和应力松弛特性分析与模拟

为了更加深入地研究水稻种子的热力学特性,

表 1	Gordon – Taylor 公式模拟结果
Tab. 1	Results of Gordon – Taylor model

				v	
类型	T_{g1} /°C	$T_{g^2}/^{\circ} \mathbb{C}$	K	R^2	公式
不固定 T_{g1}	109.33 ± 4.45	- 135	1.36 ± 0.11	0. 982	$T_g = \frac{109.33 - 292.93M}{1 + 0.36M}$
固定 T_{g1}	106. 48	- 135	1.29 ± 0.02	0. 984	$T_g = \frac{106.\ 48\ -280.\ 63M}{1\ +0.\ 29M}$

在温度扫描的基础上,又进行了水稻种子的蠕变和 应力松弛的特性检验。图4、图5分别是不同含水 率水稻种子的蠕变曲线和应力松弛曲线。图4为给 样品施加了0.2 MPa应力之后的应变变化情况。从 图中可知,蠕变曲线在应力加载过程中分为明显的 2个阶段,在一开始到5s左右时,样品的蠕变柔量 急剧增加,而后则变化极为缓慢。不同含水率的样 品其变化趋势一致,并且含水率越低,蠕变柔量的值 越低。其原因从微观上来说,样品的力学强度都来 自化学键的键能,水稻种子作为一种高分子聚合物, 当给样品施加一个固定应力时,样品分子间的范德 华力和氢键都遭到破坏,因此其柔量呈现快速增加 的趋势。5s以后,样品已经进入一个相对稳定的状 态,因此其蠕变柔量随着时间的增加变得极为平缓。



with different moisture contents

图 5 为给样品施加了 0.3% 的应变之后,样品 的应力变化趋势。从图可知,应力松弛曲线可分为 3 个阶段。从一开始到 8 s 左右,样品的松弛模量随 着时间的增加急剧增加,然后会达到一个最大值,这 说明这一阶段是样品应变施加的过程,在这个过程 中,样品受到稳定应变的影响,样品的密度和强度均 不断增加,表现为样品的松弛模量连续增加。过了 峰值之后,模量又急剧下降,然后经过一个拐点之后,其下降趋势开始变缓,之后的曲线趋向平衡,并 且其最终平衡的松弛模量基本与开始施加的状态相 差不大。在这个过程中,随着松弛时间的增加,样品 内部分子缓慢的松弛使其内部状态开始趋于平衡 态,因此样品的松弛模量也逐渐趋于稳定。不同含 水率的样品其变化一致,并且含水率越低,松弛模量 的值越高。



图 5 不同含水率的水稻种子应力松弛曲线 Fig. 5 Relaxation modulus against time of rice seeds with different moisture contents

为分析样品的蠕变和应力松弛特性各参数之间 的相互关系,对各参数进行了非线性拟合并对参数 进行了五元件开尔文蠕变模型分析和三元件麦克斯 韦应力松弛模型分析,结果如表2和表3所示。

从表 2 可知,含水率与样品的平衡模量 E_0 显著 正相关($\alpha = 0.01$),与样品的延迟弹性模量 E_1 显著 正相关($\alpha = 0.05$);样品长度与 $E_0 \ E_1$ 显著负相关 ($\alpha = 0.01$); E_0 与 $E_1(\alpha = 0.05) \ E_2(\alpha = 0.01)$ 显著 正相关, $E_1 \ E_2$ 分别与延迟时间 $T_1 \ T_2$ 显著正相关 ($\alpha = 0.01$)。也就是说,随着样品含水率的增加, E_0 和 E_1 随之增大,而随着样品长度的增大, E_0 和 E_1 随 之减小。可见样品的含水率和长度共同影响样品的 蠕变特性。

	Tab. 2Analysis of 5-element Kelvin model parameters							
	М	L	D_p	E_0	E_1	T_1	E_2	T ₂
М	1							
L	- 0. 308	1						
D_p	0.375	- 0. 326	1					
E_0	0.514 **	-0.525 **	0.319	1				
E_1	0. 485 *	-0.513 **	0.358	0.418 *	1			
T_{1}	-0.219	- 0. 096	0.212	- 0. 109	0. 645 **	1		
E_2	0. 197	-0.284	0.137	0. 797 **	0.116	0.309	1	
<i>T</i> 2	-0.112	0.21	-0.234	- 0. 358	0.132	0.335	-0 697 **	1

表 2 五元件开尔文蠕变模型分析 Tab. 2 Analysis of 5-element Kelvin model parameter

注:*表示显著性水平 0.05; **表示显著性水平 0.01。

表 3 三元件麦克斯韦应力松弛模型分析

Tab. 3 Analysis of 3-element Maxwell model parameters

	М	L	D_p	E_1	T_M
М	1				
L	0.131	1			
D_p	0.256	-0.132	1		
E_1	- 0. 584 *	0.159	- 0. 439	1	
T_M	- 0. 796 **	0.214	- 0. 493	0. 984 **	1

注:*表示显著性水平 0.05; ** 表示显著性水平 0.01。

由于样品在最终状态时的平衡模量基本恢复到 应变开始时的弹性模量,因此在应力松弛模型分析 中,可只分析样品的颗粒参数与弹性模量 E_1 及松弛 时间 T_M 的相互关系。从表3可知,含水率与 E_1 和 T_M 显著负相关, E_1 与 T_M 显著正相关。也就是说,样 品的含水率越小,其恢复时的弹性模量和松弛时间 均显著增加,其中松弛时间增加更为显著;而随着弹 性模量的增大,松弛时间也显著增大。同时可以看 出,样品的长度和直径都与应力松弛特性没有显著 关系。

从以上对水稻种子的蠕变和应力松弛特性的分

析可知,随着时间的增加,水稻种子的蠕变柔量和松 弛模量都趋于不变,说明在蠕变和松弛的过程中伴 随着较高的永久变形,因此也更容易造成种子内部 裂纹的产生,甚至是断裂。水稻种子在储运与加工 过程中,由于蠕变和应力松弛的影响,水稻种子会不 可避免的因为形变而产生应力裂纹,也因此会对种 子内胚乳造成破坏,使得胚芽所能得到的养分相应 减少,从而会造成种子的发芽率和活力显著下降,这 对种子的品质控制有着极为重要的指导意义。

3 结论

(1) 通过 DMA 可以明显地观测到水稻种子的 玻璃化转变温度,可用温度扫描时的样品长度变化 来表示。

(2)线性模型和 Gordon - Taylor 公式模型能很 好地模拟水稻种子的玻璃化转变温度和含水率之间 的关系,并且具有很高的决定系数(R² > 0.98)。

(3)水稻种子的含水率和长度共同影响样品的蠕 变特性,只有含水率显著影响样品的应力松弛特性。

参考文献

- 1 GB 4404.1-2008 粮食作物种子 第1部分:禾谷类[S].2008.
- 2 朱文学. 粮食干燥原理及品质分析[M]. 北京:高等教育出版社,2001:4-5.
- 3 Perdon A A, Siebenmorgen T J, Mauromoustakos A. Glassy-state transition and rice drying: development of a brown rice state diagram[J]. Cereal Chemistry, 2000, 77(6):708-713.
- 4 Cao W, Nishiyama Y, Koide S. Physicochemical, mechanical and thermal properties of brown rice grain with various moisture contents[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2004, 39(9):899-906.
- 5 Sun Z, Yang W, Siebenmorgen T J, et al. Thermomechanical transitions of rice kernels [J]. Cereal Chemistry, 2002, 79(3):349-353.
- 6 Chen K C, Li D, Wang L J, et al. Dynamic viscoelastic properties of rice kernels studied by dynamic mechanical analyzer [J]. International Journal of Food Engineering, 2007,3(2):1-14.
- 7 Jia H Y, Li D, Lan Y, et al. Thermomechanical property of rice kernels studied by DMA[J]. International Journal of Food Engineering, 2009,5(2): 1-13.
- 8 Siebenmorgen T J, Yang W, Sun Z. Glass transition temperature of rice kernels determined by dynamic mechanical thermal analysis[J]. Transactions of the ASAE, 2004, 47(3): 835-839.
- 9 Yu L, Christie G. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46(2):179-184.
- 10 Chung H J, Lee E J, Lim S T. Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches

[J]. Carbohydrate Polymers, 2002,48(3):287-298.

- 11 Chung H J, Lim S T. Physical aging of glassy normal and waxy rice starches: effect of aging temperature on glass transition and enthalpy relaxation [J]. Carbohydrate Polymers, 2003,53(2):205-211.
- 12 Ahmed J, Ramaswamy H S, Ayad A, et al. Thermal and dynamic rheology of insoluble starch from basmati rice [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(2):278-287.
- 13 Magoshi J, Becker M A, Han Z, et al. Thermal properties of seed proteins [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002,70(3):833-839.
- 14 王春光.牧草应力松弛时间及其应用[J].农业机械学报,2007,38(1):65-67.
 Wang Chunguang. Stress reslaxation time of hay and its application[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007,38(1):65-67. (in Chinese)
- 15 王光辉,王德成,Tabil L G,等. 梯牧草草捆压缩蠕变特性的影响因素分析[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2011,32(1):6-10. Wang Guanghui, Wang Decheng, Tabil L G, et al. Effective factors on timothy hay creep properties when compressed to high density[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2011,32(1):6-10. (in Chinese)
- 16 廖娜,陈龙健,黄光群,等.玉米秸秆木质纤维含量与应力松弛特性关联度研究[J].农业机械学报,2011,42(12):127-132. Liao Na, Chen Longjian, Huang Guangqun, et al. Grey relation analysis of lignocellulose content and compression stress relaxation of corn stalk[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(12):127-132. (in Chinese)
- 17 Varnamkhasti M G, Mobli H, Jafari A, et al. Some physical properties of rough rice (Oryza Sativa L.) grain[J]. Journal of Cereal Science, 2007, 47(3):496 - 501.
- 18 Cuq B, Icard-Vernière C. Characterisation of glass transition of durum wheat semolina using modulated differential scanning calorimetry [J]. Journal of Cereal Science, 2001, 33(2):213-221.

(上接第 237 页)

- 21 Osborne B G, Fearn T, Hindle P H. Practical near infrared spectroscopy with applications in food and beverage analysis [M]. Essex, UK: Longman Food Technology, 1993:11 - 35.
- 22 Williams P, Norris K H. Variable affecting near infrared spectroscopic analysis [C] // Williams P, Norris K. Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries, 2001: 171 - 185.
- 23 Peirs A, Lammertyn J, Ooms K, et al. Prediction of the optimal picking date of different apple cultivars by means of VIS/NIR-spectroscopy[J]. Postharvest Biology and Technology, 2001, 21(2): 189-199.
- 24 Paz P, Sánchez M T, Pérez-Marín D, et al. Nondestructive determination of total soluble solid content and firmness in plums using near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(8): 2565 - 2570.
- 25 Travers S, Marianne G, Petersen K, et al. Predicting pear (cv. Clara Frijs) dry matter and soluble solids content with near infrared spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59:1107 - 1113.
- 26 Jiang H, Zhu W. Determination of pear internal quality attributes by Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy and multivariate analysis[J]. Food Analytical Methods, 2013, 6(2): 569 - 577.
- 27 Dahm D, Dahm K. The physics of near-infrared scattering [C] // Williams P, Norris K. Near-Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries, 2001: 1-17.