

基于近红外光谱的玉米秸秆吸湿过程水分子结构演变规律研究

薛俊杰¹ 田宏谦¹ 赵启¹ 杲洪岩¹ 王锐¹ 董长青¹ 王金星²

(1. 华北电力大学新能源学院, 北京 102206; 2. 华北理工大学建筑工程学院, 唐山 063210)

摘要: 秸秆作为重要的农业生物质资源,其含水率直接影响热值、机械性能、生物转化效率及储存安全性。然而,现有研究多关注水分变化宏观结果,缺乏对秸秆吸湿过程中微观机制的深入探究。本研究基于近红外光谱技术,系统探究了玉米秸秆的吸湿动力学及水分微观赋存状态演变规律,揭示了玉米秸秆吸湿过程中含水率变化与水分子结构演变之间的内在联系。研究表明,玉米秸秆在吸湿过程中,随着含水率的增加,其内部逐渐建立起水分动态平衡。吸湿本质上是水分子氢键网络的动态重组过程:水分由初始阶段以含1~3个氢键的弱结合态为主,逐步演变为含4个氢键的强结合有序水团簇。在加湿初期,溶剂化层水尚未显现;至2 h,由于无机盐离子的水合作用,溶剂化层水分子开始出现;后期因自由水增多导致离子浓度稀释,其含量逐渐下降。在25℃、相对湿度90%条件下,粒径与吸湿能力之间呈非线性关系,过度粉碎会导致孔隙塌陷,抑制水分迁移;而中等粒径(0.25~0.85 mm)的样品在水分响应方面表现最优。

关键词: 玉米秸秆; 水分赋存形态; 氢键网络; 吸湿动力学; 近红外光谱

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2026)21-0151-08

OSID:



Evolution of Water Molecular Structure during Moisture Absorption in Corn Stover Based on Near-infrared Spectroscopy

Xue Junjie¹ Tian Hongqian¹ Zhao Qi¹ Gao Hongyan¹ Wang Rui¹ Dong Changqing¹ Wang Jinxing²

(1. College of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

2. College of Civil and Architectural Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: The microscopic mechanisms and molecular-level changes governing moisture absorption in crop straw were not fully understood. To clarify the relationship between macroscopic moisture variation and microscopic water structure, near-infrared (NIR) spectroscopy was employed to investigate moisture absorption kinetics and the evolution of water retention forms in corn stover with different particle sizes. As the particle size was reduced, the specific surface area was increased, the internal pore structure was reorganized, and capillary condensation was consequently enhanced. As a result, the initial water uptake rate was accelerated, the time required to reach moisture equilibrium was shortened, and the equilibrium moisture content was increased. During moisture absorption, the hydrogen-bond network of water molecules was continuously reorganized. Weakly bound water containing 1~3 hydrogen bonds was gradually transformed into larger and more ordered strongly bound water structures characterized by four hydrogen bonds. Solvation-layer water was not detected during the initial wetting stage but was observed after 2 h of moisture absorption, mainly because of the hydration of inorganic salt ions. Its proportion was subsequently reduced as the local ion concentration was diluted by increasing free water. A nonlinear relationship between particle size and water uptake capacity was also identified. At 25℃ and a relative humidity of 90%, the microporous structure was found to be damaged by excessive grinding, and water migration pathways were obstructed. In contrast, the most favorable moisture response and greater hydrogen-bond network stability were observed for corn stover with particle size of 0.25~0.85 mm. The

收稿日期: 2026-07-01 修回日期: 2026-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(32602801)、石家庄市驻冀高校基础研究项目(241791347A)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(JB2026057)

作者简介: 薛俊杰(1989—),女,讲师,博士,主要从事固体废弃物的高效清洁热转化等研究,E-mail: junjiexue@ncepu.edu.cn

通信作者: 王金星(1985—),男,副教授,博士,主要从事固体能源利用及污染物协同控制研究,E-mail: wangruoguang860928@126.com

molecular-level mechanism of water structure evolution during moisture absorption was clarified, and a theoretical basis was provided for safe straw storage, biomass pretreatment optimization, and rapid NIR moisture detection.

Key words: corn stover; water retention forms; hydrogen-bond network; moisture absorption kinetics; near-infrared spectroscopy

0 引言

秸秆的高效高值化利用,是推进农业废弃物资源化利用、助力“双碳”目标实现的重要举措。然而,秸秆是一种季节性产品,需要进行储存以保证原料的稳定供应。在储存过程中,秸秆疏松多孔的结构赋予其较强的吸湿能力,由环境湿度变化引发的吸湿过程,导致其含水率升高、品质劣变,影响其热值,并对储存安全构成潜在影响^[1-6]。

目前,秸秆的吸湿过程主要通过动态蒸汽吸附法、吸湿等温线、吸湿动力学方程^[7]、X射线衍射、中子散射^[8]等方法进行分析。研究发现,秸秆吸湿等温线呈典型的Ⅱ型或Ⅲ型曲线,在较高相对湿度下吸湿量显著增加,吸湿过程遵循菲克扩散定律,初始阶段由含水率梯度驱动,后期受孔隙结构及毛细凝聚效应主导。动态蒸汽吸附可实时表征吸湿速率与平衡含水率随相对湿度的变化规律,吸湿动力学方程则进一步揭示了吸湿过程的多阶段特征^[9-10]。X射线衍射和中子散射分析表明,吸湿过程中纤维素结晶区变化有限,水分主要进入半纤维素及无定形区,引起微晶结构膨胀和孔隙连通性改变,从而加剧含水率波动及微生物活动风险^[8]。

为深入揭示秸秆吸湿行为的内在机理,已有研究从微观层面探究了水分与秸秆组分间的相互作用^[11-20]。然而,上述研究多侧重于水分总量变化、官能团相互作用或水分迁移路径的描述,对吸湿过程中水分子自身结构的动态演变,即水分子间的氢键网络构型、团簇状态尚缺乏系统、实时的解析。

近红外光谱技术对含氢基团(O—H、C—H等)的倍频与合频吸收高度敏感,不仅能够测定含水率,更能直接表征水分子氢键网络的结构状态,从而有效捕捉吸湿过程中氢键状态的细微变化。然而,针对秸秆这类复杂生物质材料的吸湿过程,尚未揭示水分赋存形态随时间的转化路径。基于此,本文以玉米秸秆为研究对象,采用近红外光谱技术,结合高斯函数分峰方法,系统探究玉米秸秆吸湿过程中含水率与水分子氢键网络结构的协同动态演变规律,旨在从水分子结构层面深化对秸秆吸湿机理的认识,为秸秆安全储存与高效利用

提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验样品

本研究选取玉米秸秆为研究对象,经干燥和粉碎机粉碎后,采用标准筛筛分出6个粒径梯度:0.15、0.18、0.25、0.425、0.85、2 mm,所有样品密封后放入冰箱保存以备后续实验使用^[21]。

1.2 玉米秸秆含水率测定方法

参考国家标准 GB/T 28733—2012《固体生物质燃料全水分测定方法》,采用105℃干燥法测定玉米秸秆样品的含水率,仪器为天津泰斯特公司生产的电热鼓风烘箱(卧式,型号101-AB),温度范围为10~250℃,温度分辨率为0.1℃。含水率计算公式为^[22]

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 S——含水率, %

m_1 ——干燥前样品质量, g

m_2 ——干燥后样品质量, g

1.3 玉米秸秆样品吸湿实验

本研究玉米秸秆的吸湿实验采用恒温恒湿箱加湿法,具体步骤如下^[23]:

(1)准确称取 (1.000 ± 0.005) g的样品,均匀平铺在直径为9 cm的玻璃培养皿中,形成约1 mm厚的薄层,以保证整体秸秆样品加湿均匀。

(2)将培养皿迅速放入预设为25℃、相对湿度90%的恒温恒湿箱中。从放入时刻($t=0$)开始,按预定时间间隔(0.16、0.83、1.5、2、3、4.3、5.3、6.3、8.3、10.3、27 h)快速取出样品,得到样品点共11个。每次取出后,立即使用电子天平称量,记录湿质量后,迅速放回恒温恒湿箱继续吸湿。

(3)当连续两次吸湿后称量变化小于0.005 g时,视为达到吸湿平衡。

1.4 玉米秸秆样品光谱采集与处理方法

为采集玉米秸秆样品的吸湿过程光谱,采用Micro NIRS 1700型便携式近红外光谱仪,光谱范围为908~1 676 nm。将不同加湿时刻的样品从恒温恒湿箱取出后放置于背景板上,立即对样品表面进行光谱扫描,每个加湿时刻样品的光谱均重复测量4次,以减少样品不均匀性带来的误差。整个测量

过程在 30 s 内完成,以减少样品与外界环境的相互作用。最终得到所有时间段内不同粒径的光谱共 264 条^[24-26]。

为消除颗粒等样品和环境干扰引起的误差,本文采用的光谱预处理方法为基线校正和 Savitzky-Golay 平滑处理,以有效去除基线漂移和随机噪声。利用 Origin 软件 Peak Analyzer 模块进行分峰处理,选择高斯函数(经对比验证其拟合优度 $R^2 \geq 0.95$, 优于洛伦兹函数),通过非线性最小二乘拟合解析重叠峰,获取峰位置、峰面积、半峰宽等参数^[27]。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆样品吸湿动力学分析

在 25℃、相对湿度 90% 的高湿环境下,6 个不同粒径(0.15、0.18、0.25、0.425、0.85、2 mm)玉米秸秆的吸湿动力学曲线大部分呈现典型的“快速上升-缓慢趋近平衡”S 型特征(图 1)^[28]。根据吸湿速率的变化,可将吸湿过程划分为两个阶段:前 5 h 为快速吸湿阶段,秸秆水分累积最为显著,是吸湿过程的核心时期;5~27 h 为缓慢平衡阶段,秸秆含水率增幅明显放缓,主要表现为水分在秸秆内部的结构重排及与外界环境之间动态平衡的建立^[29]。

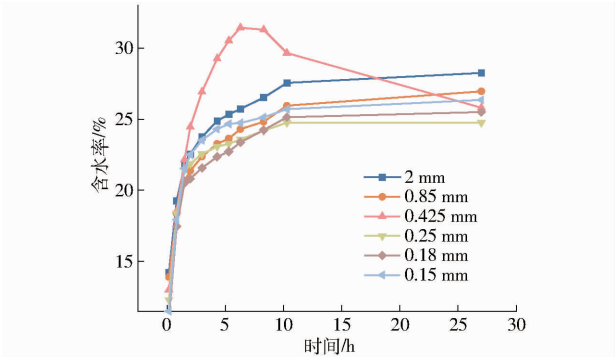


图 1 吸湿动力学曲线

Fig.1 Moisture absorption kinetic curves

粒径对玉米秸秆吸湿动力学参数表现出显著的规律性调控作用,具体表现为粒径细化程度越高,初始吸湿速率越大,吸湿平衡时间越短,平衡含水率越高。其中,0.15 mm 样品传质效率最优,仅需 10 h 即初步达到吸湿动态平衡,平衡含水率达 25.7%;在 27 h 时完全达到吸湿动态平衡,平衡含水率达到 26.4%。而 2 mm 样品的吸湿性能则显著偏低,吸湿 27 h 后含水率曲线仍呈缓慢上升趋势,未完全达到平衡状态。其余粒径样品的吸湿动力学参数介于上述两者之间,并随粒径逐步减小呈现单调变化规律^[30]。

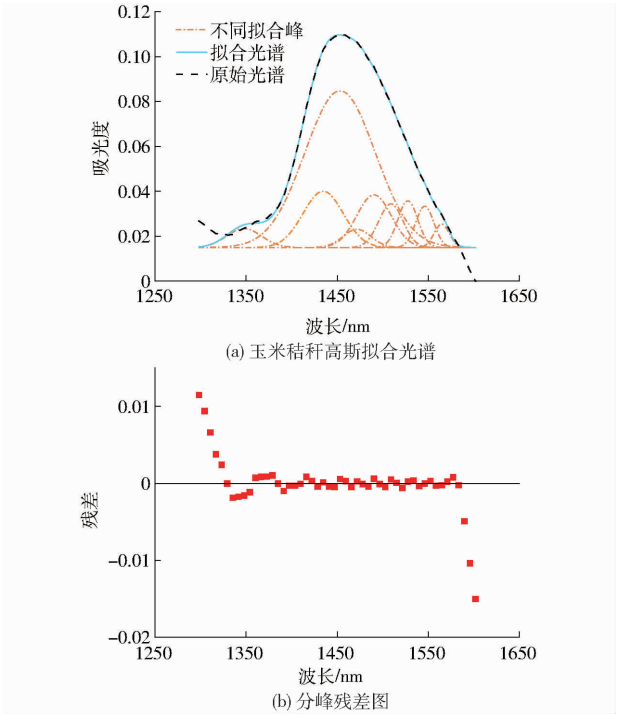
粒径调控秸秆吸湿特性的本质,源于粉碎细化所引起的比表面积扩增与孔隙结构重构。一方面,秸秆颗粒直径减小使其比表面积成反比增长,暴露

出更多纤维素和半纤维素中的亲水性羟基活性位点,为水分子的物理吸附提供了大量结合位点,是初始吸湿速率显著提升的核心原因。另一方面,机械粉碎过程中的剪切与冲击作用破坏了秸秆原本致密的细胞壁层级结构,形成大量相互贯通的微米级和纳米级孔隙,构建了高效的毛细管网络。根据开尔文方程,该毛细管结构可引发毛细管凝结效应,使水分子在低于环境饱和蒸气压的条件下自发凝结为液态水,从而显著增强秸秆的吸湿驱动力,并容纳更多的毛细管水与结合水,最终缩短了吸湿平衡时间,提高了平衡含水率^[31-32]。

2.2 玉米秸秆吸湿过程的近红外光谱特征分析

2.2.1 玉米秸秆中水分子的近红外光谱特征分析

为深入探究玉米秸秆吸湿过程中水分的赋存状态与演变规律,本研究采用高斯分峰法对 6 个粒径样品在不同加湿时间下采集的近红外光谱进行解析,所有拟合光谱与原始光谱的相似准确度 $R^2 \geq 0.98$ 。其中,加湿时间为 5.3 h 样品的分峰结果如图 2a 所示。从图中可以看出,拟合曲线与实验光谱高度吻合。在 1 300~1 600 nm 波段内,共解析出最多 9 个吸收峰。其中,与水分相关的特征峰有 6 个,分别归属为:含 1 个氢键的水分子(峰 1,1 432~1 444 nm, S_1)、含 3 个氢键的水分子团(峰 2,1 471~1 482 nm, S_3)、含 4 个氢键的水分子团(峰 3,1 482~1 495 nm, S_4)、水的溶剂化层(峰 4,1 448~1 454 nm, $OH-(H_2O)$)、水分子反对称伸缩基频振



(a) 玉米秸秆高斯拟合光谱

(b) 分峰残差图

图 2 玉米秸秆高斯拟合光谱和分峰残差图

Fig.2 Gaussian-fitted spectrum of corn stover and peak residual diagrams

动(峰5,1 336 ~ 1 348 nm, ν_3)、含 2 个氢键的水分子团(峰6,1 458 ~ 1 468 nm, S_2)。 S_4 代表强氢键结合的有序水团簇, S_1 、 S_2 、 S_3 和溶剂化层峰则对应弱氢键和相对自由的水分子。

对分峰的残差进行了计算,结果如图 2b 所示,由残差图可知,在水分特征光谱波段(1 300 ~ 1 600 nm)残差紧密围绕零基线随机分布,未出现明显的 S 型偏移或凸起,表明拟合曲线没有遗漏隐藏的弱峰,也没有过度强行拟合,主要的信号特征已被

充分提取,分峰结果合理可靠,含水率与近红外光谱之间存在较为密切的联系^[33]。

2.2.2 玉米秸秆吸湿过程中近红外光谱特征的演变规律分析

图 3 展示了采用高斯函数对不同加湿时间(0.16、0.83、1.5、2、3、4.3、5.3、6.3、8.3、10.3、27 h)2 mm 秸秆样品的光谱进行分解的结果。各阶段的水分相关吸收峰数量与氢键状态表现出明显的动态演变特征。

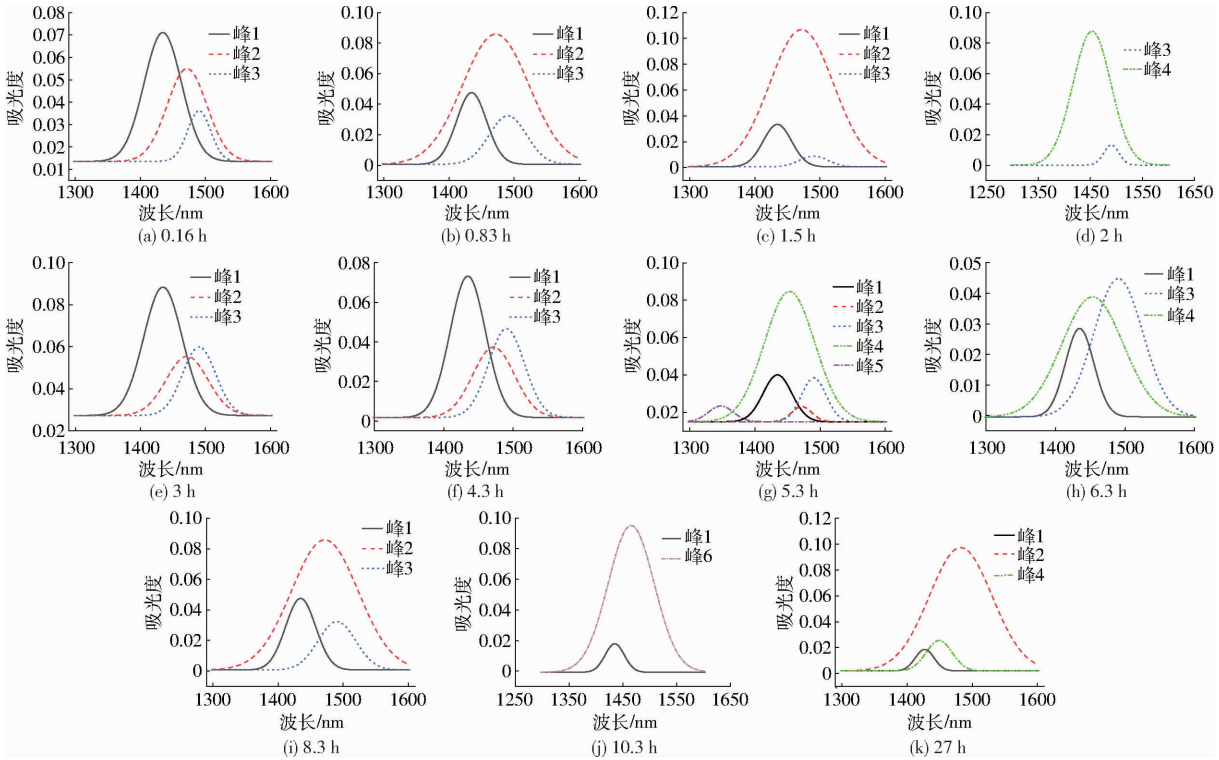


图 3 玉米秸秆吸湿过程近红外光谱分峰图

Fig. 3 Spectral peak diagrams of moisture absorption process

加湿初期(0.16 h),光谱可分解为 3 个水分相关的主峰,其中峰 1(对应单氢键水分子)的面积和强度均占主导地位,表明此时秸秆内部水分主要以含 1 个氢键的弱结合形式存在(图 3a)。加湿至 0.83 ~ 1.5 h 时,仍得到 3 个主峰,但峰 2(对应三氢键水分子)成为最显著的峰(图 3b、3c),说明随着加湿时间延长,水分子间氢键作用增强,逐步向多氢键结构转变。加湿至 2 h 时(图 3d),水分结构出现变化,峰 4(对应溶剂化层水分子)成为主导;至 3 ~ 4.3 h 时,峰 1 再次恢复为主导(图 3e、3f),反映出从 0.83 h 到 4.3 h 的过程中,水分在秸秆内部开始进行初步的动态平衡调整,氢键网络发生重组,到 4.3 h 左右初步形成较为稳定的结构。加湿 5.3 h 后,光谱可解析出 5 个水分相关吸收峰,分别对应不同的水分子结构与氢键状态(图 3g)。此时峰 4(对应溶剂化层水分子)最为显著,表明秸秆内部水分以含 2 个氢键的结构为主,而峰 2(对应三氢键水分

子)与峰 5(多氢键水分子)相对较弱,说明单氢键及强结合水比例较低。加湿至 6.3 h 时(图 3h),光谱解析得到 3 个峰,峰 3(对应四氢键水分子)和峰 4(对应溶剂化层水分子)占主导地位。加湿至 8.3 h 时(图 3i)光谱依旧呈现 3 个主峰,峰 2(对应三氢键水分子)再次成为最为显著的峰,该结果表明在加湿后期,水分子中的氢键结构逐渐向多氢键结构转变。加湿至 10.3 h 时(图 3j),峰 6(对应两氢键水分子)占主要水分结构。加湿至 27 h 时,光谱再次呈现 3 个主峰(图 3k),其中峰 2(对应含 3 个氢键的水分子)最为显著,表明秸秆内部水分已演变为以多氢键网络结构为主,而峰 1(含 1 个氢键的水分子)与峰 4(溶剂化层水分子)相对较弱。

对整个加湿过程的光谱进行相同处理,得到图 4a ~ 4c。结果表明,随着加湿时间的延长,玉米秸秆的吸湿过程本质上是水分子氢键结构的动态演化过程:水分中氢键的分布由以 1 ~ 3 个氢键的水分子

团为主,逐渐向以 4 个氢键的水分子团为主转变。这一趋势可能与水分在秸秆内部逐渐积累并形成动态平衡有关。溶剂化层水分子在加湿初期并未出现,直至 2 h 才开始逐渐形成。而到加湿后期,其含量又逐渐减少。这可能是由于加湿初期秸秆内部的

无机盐离子与吸收到的水分相结合,逐步形成溶剂化层水分子。吸湿继续进行,秸秆内部的自由水含量不断增加,导致水相中无机盐离子浓度被稀释,溶剂化层水分子的生成受到抑制,因而其含量在后期出现下降趋势。

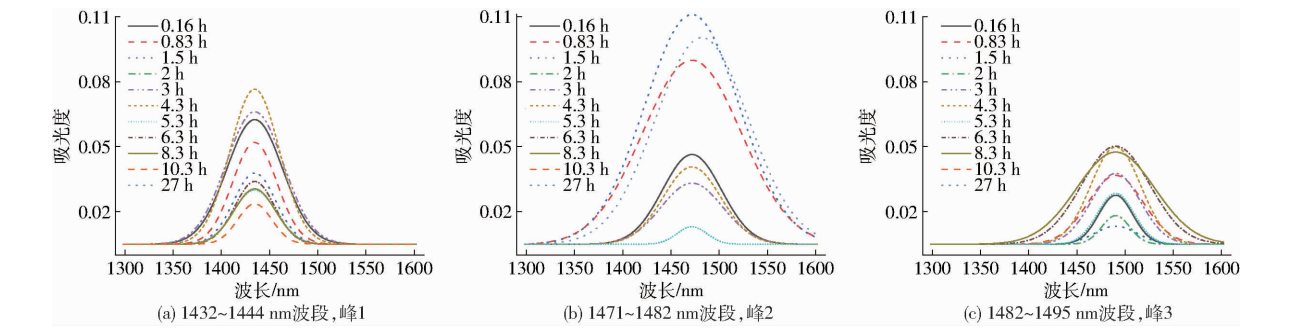


图 4 粒径 2 mm 吸湿过程水分特征光谱

Fig.4 Spectral characteristics of moisture during hygroscopic process of 2 mm particle size

2.3 粒径对秸秆吸湿过程的影响

基于近红外水光谱分峰技术,对不同吸湿时间下不同粒径的玉米秸秆的水分状态进行分析,结果如图 5 所示。分峰结果表明,在整个吸湿过程中,所有粒径样品均稳定存在 3 个共有的水分特征峰,分别归属于单氢键水分子 S_1 (1 432 ~ 1 444 nm)、三氢

键水分子 S_3 (1 471 ~ 1 482 nm) 和四氢键水分子 S_4 (1 482 ~ 1 495 nm),说明无论粒径如何变化,秸秆吸湿过程中都同时存在弱氢键结合态水与强氢键缔合态水。这一结果表明,粒径的变化并不改变吸湿过程中水分结构类型的基本组成,但会显著影响不同氢键状态水分的相对含量分配及其演变路径^[34-38]。

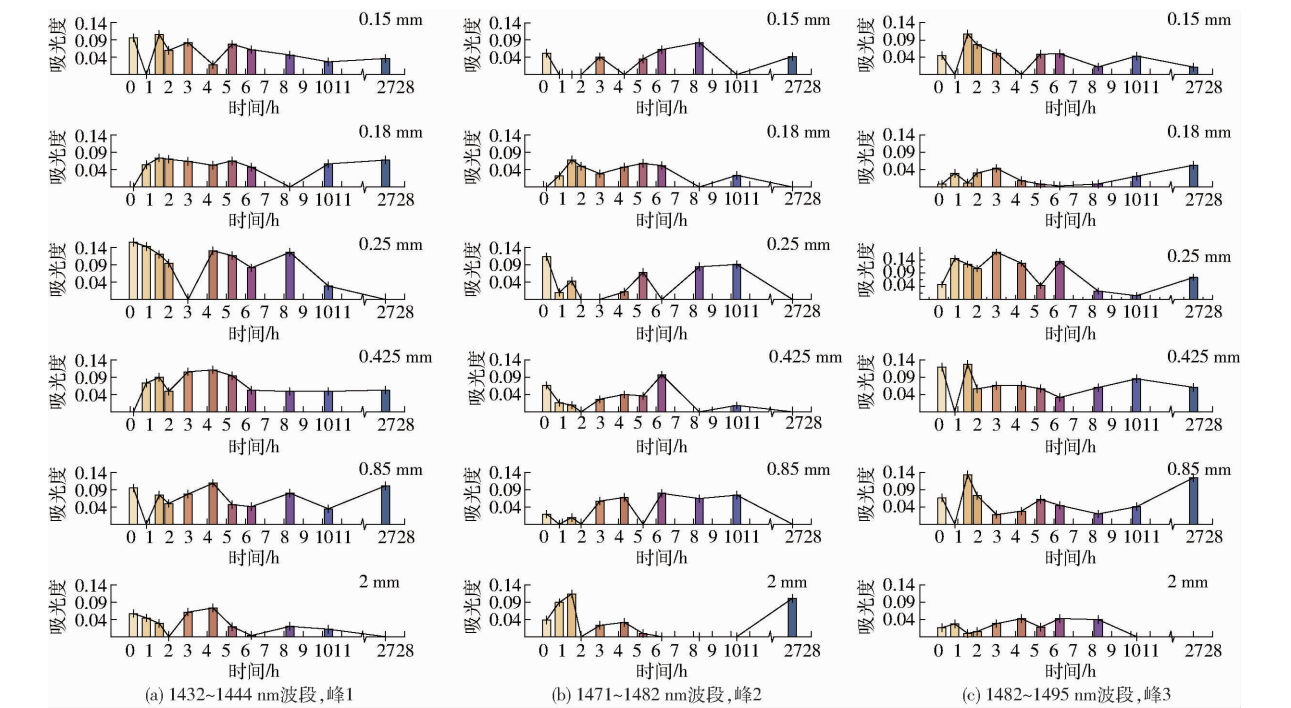


图 5 不同粒径水特征光谱峰高变化

Fig.5 Changes in peak heights of characteristic spectral peaks of water at different particle sizes

进一步分析发现,所有波段下水分特征峰的光谱响应强度在不同粒径阶段随粒径减小呈现先升高后降低的趋势(图 5),表明粒径与吸湿能力之间并非简单线性关系,而具有明显的非线性特征。当粒径减小到一定程度后,光谱响应反而下降,说明过度粉碎并未持续提升吸湿效果。其根本原因在于:粒

径减小虽然增大了外部接触面积、缩短了扩散路径,但同时也可能造成细胞腔压缩、孔隙塌陷和结构致密化,使部分有效传质通道减少,从而,限制了水分向内部迁移及氢键网络的进一步重构。因此,粒径效应本质上是比表面积增大促进吸湿与微观结构破坏抑制吸湿两种机制共同作用的结果,这也解释了

光谱响应强度并不呈单调变化,而是在中等粒径(0.25~0.85 mm)范围出现峰值的现象。

对于单氢键水分子 S_1 的变化规律,其具有明显的阶段性特征(图 5a)。吸湿初期(0.16~0.83 h)不同粒径样品的光谱响应波动较大,说明此时体系尚处于快速吸湿和结构重整并存阶段。水分刚接触秸秆表面时,优先与暴露的羟基、羧基等亲水活性位点结合,形成以单氢键结合为主的弱结合态水,因此 S_1 在初期具有较强代表性。然而,由于不同粒径样品在比表面积、表面活性位点暴露程度、孔隙连通性和内部毛细结构上存在显著差异,加之初期吸湿过程速率快、波动强,使得不同粒径之间的 S_1 单氢键水光谱响应缺乏稳定规律,表现出较强离散性。前期不同粒径柱高差异较大、分布不均,表明此时微观氢键网络尚未达到相对稳定状态,水分主要处于快速占位和局部重排阶段。随着吸湿时间延长, S_1 的变化逐渐呈现规律性,表明体系由早期快速吸附转向中后期扩散-重排控制阶段。尤其是在粒径大于 0.25 mm 时, S_1 单氢键水分子的光谱响应强度随粒径减小而先增大,在 0.25 mm 附近达到最大,随后粒径继续减小时 S_1 强度反而下降。这一现象说明,中等粒径范围(0.25~0.85 mm)内秸秆对外界水分响应最敏感,此时既保留了相对完整的内部孔隙和细胞结构,又具有较大的比表面积和较短的传质路径,因此更有利于水分进入材料内部并参与氢键网络重构。在较大粒径条件下,外表面积较小、水分迁移速度较慢,内部原有氢键网络保留程度较高,因此 S_1 单氢键水分子比例相对较高;随着粒径逐步减小,外界水分进入速度加快,秸秆内部原始氢键平衡被打破,部分单氢键水分子进一步向多氢键缔合态演变,因此 S_1 相对含量下降。这说明 S_1 的变化不仅反映了吸湿程度,还揭示了秸秆内部水分由初始弱结合态向更高阶缔合结构转变的微观过程^[15,30-32,37]。

三氢键水分子(S_3) (图 5b) 的变化规律呈现出显著的阶段性特征与非线性的动态复杂性,其在整个秸秆吸湿体系中介导着水分由初始弱结合态向高阶缔合稳定态演变的过渡机制。光谱解析结果证实,在吸湿前中期的 0.16~4.3 h 时间窗口内,各粒径秸秆的 S_3 光谱响应表现出高度的同步变化趋势,均在 2 h 节点出现特征峰强度的明显衰减。这一现象表明在吸湿前中期,体系内部尚未建立稳定的氢键网络,三氢键水分子团簇与单氢键水分子之间存在着频繁且可逆的动态转化过程。该阶段实质上是水分在秸秆多孔基质内进行微观空间占位与局部结构初步重整的关键期,水分子通过不断打破与重组氢键,寻求能量最优的构型。当体系处于吸湿传质

优势区间(即中等粒径 0.25~0.85 mm 范围)时, S_3 在 5.3~10.3 h 的中后期阶段展现出持续且显著的光谱特征。结果表明在具备最优比表面积与适宜孔隙连通性的粒径条件下,三氢键水分子在介观尺度下的水分结构重构过程中发挥着核心作用。作为连接低配位水与高配位网络的关键中间态, S_3 的高效生成与转化直接驱动了毛细凝聚效应与基质-水相互作用的协同,是提升秸秆整体吸湿动力学效率的关键因素。当吸湿历程延长至 27 h 且体系趋于宏观动态平衡时, S_3 光谱信号发生显著衰减。这一结果表明,在较高的平衡含水率阈值下,三氢键水分子团簇因其构型稳定性的局限,已无法适应并维系高水分活度环境下的热力学稳态。此时,水分子的氢键网络进一步重组, S_3 不可避免地向四氢键等更高阶、更稳固的缔合结构发生不可逆转化。

四氢键水分子 S_4 (图 5c) 的变化规律更能体现吸湿后期稳定结构的形成。结果显示,在 0.16~5.3 h 范围内,不同粒径秸秆的 S_4 光谱响应变化趋势较为相似,且多数在 0.425~0.85 mm 粒径范围内达到较高水平,但整体波动仍较明显。这说明在吸湿前中期,四氢键水分子虽已逐渐生成,但尚未完全成为主导结构,其含量既受外部供水量影响,也受局部传质速率和氢键重构程度影响,因此时间效应和粒径效应交织在一起,导致整体波动较大。从机理上看,四氢键水分子代表较高度度的氢键缔合和较稳定的水分子团簇,其形成通常需要足够的局部含水率和一定的分子重排时间,因此前中期各粒径之间虽然已有差异,但尚未完全分化。当吸湿时间达到 27 h 后, S_4 在 0.85 mm 处达到最大值,且随粒径进一步减小反而下降,这一现象具有重要的机理意义。它表明在吸湿平衡阶段,并不是粒径越小越有利于形成稳定的四氢键缔合网络,相反,中等偏大的粒径更有利于维持较高比例的强氢键缔合态水。这说明在长期吸湿条件下,决定 S_4 形成的关键是材料内部是否具备适宜的空间结构和局部环境以支持水分子团簇稳定存在。0.85 mm 粒径样品可能在孔隙尺度、细胞壁完整性和扩散阻力之间达到了较优平衡,既能够吸收足够水分,又不至于因过度破碎而破坏有利于多分子缔合的微观结构,因此最终形成的四氢键水相对含量最高。这与动力学分析中“中等粒径水分吸收效果最好”的结论一致,也表明宏观含水行为与微观氢键网络演变之间具有较好的对应关系^[15-17,19,38]。

3 结论

(1) 玉米秸秆吸湿过程呈现“快速上升-缓慢趋

近平衡”的 S 型特征,前 5 h 为水分快速累积的核心阶段。玉米秸秆吸湿不仅是含水率的增加,更是水分子结构的演变。随着吸湿的进行,水分由初期以含 1~3 个氢键的弱结合水分子团为主,逐渐向含 4 个氢键的强结合有序水团簇转变,最终在内部形成稳定的多氢键网络结构。

(2)在加湿初期,秸秆内部未出现溶剂化层水,至 2 h 左右开始显现。这是由于内部无机盐离子与初期吸收的水分结合所致。到了加湿后期,随着自由水含量不断上升,稀释了水中的无机盐离子浓度,

导致溶剂化层水含量逐渐下降。

(3)粒径不改变水分本征结构类型,但影响其相对分布。不同粒径条件下,水分的基本赋存形态保持一致(单氢键水与多氢键水共存),但粒径会显著影响自由水与结合水的相对比例。此外,粒径与吸湿能力呈非线性关系,在 25℃、相对湿度 90% 的条件下,过度粉碎会导致细胞腔压缩和孔隙塌陷,不利于水分的迁移与稳定氢键网络的构建,中等粒径(0.25~0.85 mm)表现出最优的水分响应能力。

参 考 文 献

[1] Ahmed M W, Singh V, Kamruzzaman M. Near-infrared spectroscopy as a green analytical tool for sustainable biomass characterization for biofuels and bioproducts: an overview[J]. *Bioresource Technology*, 2025, 433: 132722.

[2] Odoi-Yorke F, Kaburi S A, Sanful R E, et al. A review of recent trends, advancements, and future directions in near-infrared spectroscopy applications in biofuel production and analysis[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2025, 145: 105692.

[3] Wang H P, Han L, Cai W S, et al. Chemometrics: a vital implement for understanding the water structures by near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Chemometrics*, 2024, 38: e3631.

[4] Wang M, An H, Cai W S, et al. Wavelet transform makes water an outstanding near-infrared spectroscopic probe[J]. *Chemosensors*, 2023, 11: 37.

[5] Huang W H, Liu L L, Su Y C, et al. Differentiation of gelsemium elegans-containing toxic honeys and non-toxic honeys by near infrared spectroscopy combined with aquaphotomics[J]. *Food Analytical Methods*, 2023, 16: 1607–1617.

[6] 杨慧华,刘红叶,张晗,等. 果菜秸秆生物炭吸附设施土壤硝态氮性能与机制研究[J]. *农业机械学报*, 2024, 55(5): 386–394.

Yang Huihua, Liu Hongye, Zhang Han, et al. Adsorption of nitrate nitrogen by solanaceous vegetables straw-derived biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2024, 55(5): 386–394. (in Chinese)

[7] Fredriksson M, Rüggeberg M, Nord-Larsen T, et al. Water sorption in wood cell walls-data exploration of the influential physicochemical characteristics[J]. *Cellulose*, 2023, 30: 1857–1871.

[8] Hill C, Altgen M, Penttilä P, et al. Review: interaction of water vapour with wood and other hygro-responsive materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59: 7595–7635.

[9] Song L, Li Y N, Lei T Z, et al. Research on the water absorption diffusion model and kinetics of pretreated straw[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15: 9927.

[10] Zhao X W, Wei X X, Wang H W, et al. Discrepancy of effective water diffusivities determined from dynamic vapor sorption measurements with different relative humidity step sizes: observations from cereal materials[J]. *Foods*, 2023, 12: 1470.

[11] Ni J B, Ding C J, Zhang Y M, et al. Infrared spectrum analysis of goji berry during electrohydrodynamic drying[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2020, 2020: 4395425.

[12] Sun F Z, Chen K W, Tan Y J, et al. Characterization of stable and unstable states of moisture in wood during sorption by low-field NMR[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 210: 118109.

[13] Li J Y, Ma E N. The influence of partial chemical component removal on water state at high relative humidity and cell wall saturation state[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 200: 116878.

[14] Nakamura T, Ishiyama T. Molecular dynamics study of hydrogen bond structure and tensile strength for hydrated amorphous cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2024, 25: 7249–7259.

[15] Young M C, Codd S L, McCarney E R, et al. Low field NMR relaxometry characterization of water adsorption in corn stover anatomical fractions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12: 16847–16856.

[16] Young M C, Nelson M L, Cousins D S, et al. NMR relaxometry characterization of water adsorption in corn stover anatomical fractions[J]. *Cellulose*, 2023, 30: 5473–5488.

[17] Hartati I, Sulisty H, Sediawan W B, et al. Microwave-assisted urea-based-hydropotropic pretreatment of rice straw: experimental data and mechanistic kinetic models[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 13225–13239.

[18] Navar R, Semelsberger T A, Davis B L. Impacts of caking on corn stover-an assessment of moisture content and consolidating pressure[J]. *Powder Technology*, 2024, 438: 119661.

[19] Kang X H, Dou C, Sale K L, et al. Unveiling feedstock variability: insights into corn stover conversion-Part I: physicochemical properties and self-degradation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13: 7406–7417.

[20] Li Z J, Zhao Z H, Zhang L, et al. Hydrogen peroxide-sodium carbonate pretreatment improves lignocellulose deconstruction

and enzymatic saccharification of corn stover[J]. Biomass and Bioenergy, 2026, 204: 108402.

[21] Ghaffariyan M R. Identifying key quality characteristics of woody biomass for bioenergy application; an international review [J]. Silva Balcanica, 2023, 24: 77 – 94.

[22] Silva J P, Teixeira S, Teixeira J C. Characterization of the physicochemical and thermal properties of different forest residues [J]. Biomass and Bioenergy, 2023, 175: 106870.

[23] Yunusa S U, Narra S, Mensah E, et al. Physical and thermochemical properties of selected wood species in Nigeria; a fuel suitability and pelleting potential assessment[J]. Fuels, 2024, 5: 261 – 277.

[24] Olabisi A S, Balogun A O, Oni T O, et al. Physicochemical characterization of woody lignocellulosic biomass and charcoal for bio-energy heat generation[J]. Scientific Reports, 2023, 13: 19242.

[25] Deknes L B, Barbosa A K K, Falcioni R, et al. Efficiency of near-infrared spectroscopy in quantifying lignin in black liquor-impregnated reforestation wood[J]. Polymers, 2025, 17: 2614.

[26] Nazemi M, Richter C, Unnthorsson R. Intermittent drying of biomass: a systematic review of energy savings[J]. Biomass and Bioenergy, 2026, 212: 109265.

[27] Gandía V I, Velázquez M B, López C I, et al. Kinetic models of wood biomass drying in hot airflow systems[J]. Applied Sciences, 2024, 14: 6716.

[28] 冯朝阳,程曼,袁洪波. 滴灌条件下椰糠内部水分时空双维度动态变化规律研究[J]. 农业机械学报,2024,55(增刊1): 325 – 335.

Feng Zhaoyang, Cheng Man, Yuan Hongbo. Spatial and temporal dual dimensional dynamic variation of water content in coconut coir under drip irrigation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(S1): 325 – 335. (in Chinese)

[29] Li J, Huang Y L, Gao M Y, et al. Shrinkage properties of porous materials during drying: a review[J]. Frontiers in Materials, 2024, 11: 1330599.

[30] Bimestre T A, Silva F S, Tuna C E, et al. Physicochemical characterization and thermal behavior of different wood species from the Amazon biome[J]. Energies, 2023, 16: 2257.

[31] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87: 1051 – 1069.

[32] He Z T, Wu C M, Zhang W, et al. Adsorption transition and capillary condensation in mesoporous materials; experimental and theoretical perspectives for accurate surface characterization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, 703: 139179.

[33] 王亚昆,马宇欣,范晓懂,等. 基于无人机多光谱数据的夏玉米综合水分指标估算模型[J]. 农业机械学报,2025, 56(8): 74 – 85.

Wang Yakun, Ma Yuxin, Fan Xiaodong, et al. Estimation model of comprehensive moisture index for summer maize based on UAV multispectral data[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(8): 74 – 85. (in Chinese)

[34] Shrestha Z, Shrestha B, Sirisomboon P, et al. Moisture content prediction in durian husk biomass via near infrared spectroscopy coupled with aquaphotomics and explainable machine learning[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2025, 267: 105538.

[35] Gyawali P, Shrestha B, Phanomsophon T, et al. Predicting biomass global warming potential with FT – NIR spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 33725.

[36] Pereira C S, Gesteiro N, López M A, et al. Assessing the application of near-infrared spectroscopy to determine saccharification efficiency of corn biomass[J]. BioEnergy Research, 2024, 17: 1522 – 1532.

[37] Ahmed M W, Esquerre C A, Eilts K, et al. Influence of particle size on NIR spectroscopic characterization of sorghum biomass for the biofuel industry[J]. Results in Chemistry, 2025, 13: 102016.

[38] Ahmed M W, Esquerre C A, Eilts K, et al. Rapid and high-throughput determination of sorghum (*Sorghum bicolor*) biomass composition using near infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 186: 107276.