

基于小麦粉水分等温吸附的分子热力学 等温吸附模型改进

赵学伟^{1,2} 杨 毅¹ 魏笑笑¹ 王宏伟^{1,2} 张 华^{1,2}

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: [目的] 提出一种分子热力学水分等温吸附模型改进办法。[方法] 采用高分子物理中的幻影模型表达膨胀效应对化学势的贡献, 以改进该模型; 采用动态水分吸附分析仪测定小麦粉在 20, 30, 40 °C 下的等温吸湿和解吸平衡水分, 采用改进模型对水分等温吸附数据进行拟合, 并分析拟合参数值的合理性。[结果] 改进模型能够较好模拟小麦粉的水分等温吸附且参数值基本合理, 能够合理预测小麦粉等温吸附过程中强结合水和弱结合水含量随水分活度的变化, 以及混合效应、膨胀效应、吸附效应对水分化学势的贡献。[结论] 研究提出的对现有分子热力学等温吸附模型的改进是有效且合理的。

关键词: 水分吸附; 分子热力学; 化学势; 自由能; 相平衡; 小麦粉

Improvement of the molecular thermodynamic isothermal adsorption model based on the isothermal adsorption of moisture in wheat flour

ZHAO Xuewei^{1,2} YANG Yi¹ WEI Xiaoxiao¹ WANG Hongwei^{1,2} ZHANG Hua^{1,2}

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract: [Objective] To propose a method for modifying the existed isotherm model based on molecular thermodynamics. [Methods] The phantom model in polymer physics field was borrowed to predict the chemical potential of water from swelling effect. Isothermal adsorption and desorption of wheat flour measured using a dynamic vapor sorption system at 20, 30, 40 °C were used as a case to verify our improving approach after analyzing the reasonability of best fitted parameter values. [Results] The modified model can describe the adsorption and desorption of wheat flour very well, give reasonable parameter values, and predict logically the variation of bound water and adsorbed water contents with water activity and the contributions of mixing, swelling and adsorption effects to the chemical potential of water. [Conclusion] Our approach for modifying the molecular thermodynamic isotherm model is effective and reasonable.

Keywords: water sorption; molecular thermodynamics; chemical potential; free energy; phase equilibrium; wheat flour

食品的水分等温吸附特性影响食品的稳定性^[1]和货架期^[2], 据此建立的吸附等温式是进行食品内部水分传递过程分析^[3]和加工工艺优化^[4]的基础, 其中 ASABE 推荐的 5 个等温吸附模型^[5]被广泛应用于食品研究中。评价一个模型的优劣, 除拟合度外, 还需探究其是否具有广泛的适应性和理论基础及参数值是否合理。基于理论模型对等温吸附数据的分析则可以揭示食品的微观结构^[6]、水分状

态^[7]及吸附机理^[8]。

Langmuir 吸附模型的理论基础是单层吸附的动力学平衡^[9], 而 BET、GAB 方程的推导则是基于多层吸附的动力学平衡^[10]。对吸附过程的热力学分析是建立等温吸附模型的另一常用方法, 而如何计算固相中水的化学势成为关键。基于 Flory-Huggins (FH) 晶格理论的等温吸附模型实际上是基于溶液热力学建立的。如果吸附过程中发

基金项目: 国家自然科学基金区域联合基金重点项目 (编号: U22A20537)

通信作者: 张华 (1975—), 男, 郑州轻工业大学教授, 博士生导师, 博士。E-mail: zhh7510@126.com

收稿日期: 2024-01-16 **改回日期:** 2024-07-04

生玻璃化转变,则应考虑该转变对水分化学势的影响,Vrentas & Vrentas (VV) 方程^[11]是通过考虑大分子的玻璃化转变对自由能的影响,被广泛用于食品体系中^[12-13]。Benczedi 等^[14]采用 Freundlich 方程校正了 FH 等温吸附理论;Zhang 等^[15]采用非随机双液体理论考虑了混合的非均匀性对化学势的影响。

统计热力学可以建立分子的微观状态与宏观热力学特性之间的关系,如果将水蒸气和固相看作一个系统,基于统计物理方法计算水分的化学势,成为建立吸附等温模型的另一个方法。Aouaini 等^[16-17]基于水分多层吸附时能态分布的不同假设,提出了多种统计物理模型。Vasquez 等^[18]将水分分为强结合水和弱结合水,基于对吸附平衡的统计物理分析,提出了一种等温吸附模型,称之为分子热力学模型;该模型最初用于生物质材料的水分吸附^[18-19],后被应用于食品中^[20]。吸附过程中固相体系内水分的化学势除源于混合效应(通常采用 FH 方程计算)外,还包括其他效应,如膨胀、界面、吸附等^[18]。关于膨胀效应对化学势的影响,Leibler 等^[21]提出了将玻璃态的混合体系看作弹性体,由渗透模量计算渗透压以校正 FH 方程;Rosenbaum^[22]则根据可压缩性计算水分吸湿引起的体积变化,从而计算额外的自由能。

有研究人员^[23-25]对小麦粉的吸湿、解吸平衡水分进行了测定并基于经验或半经验等温吸附模型进行了分析。研究拟采用 DVS 测定小麦粉在 3 个温度下的吸湿、解吸平衡水分,在采用 Vasquez 等^[18]提出的模型进行分析时发现该模型存在一定的不足:大分子比容与水比容之比这一参数数值的大小不合理,为此提出一种改进措施,并基于其对小麦粉水分等温的预测结果评价改进方法的合理性,以完善现有的分子热力学等温吸附模型。

1 水分等温吸附的分子热力学描述

1.1 水分处于不同状态时的化学势

通常认为食品中的水分按其于固体基质结合的程度可分为游离水、弱结合水和强结合水,不同状态水分的化学势不同。Vasquez 等^[18]在分析生物质对水分的吸附时,将水分仅分为弱结合水和强结合水两类,对应的相分别称为弱相和强相,用 I、II 表示,关于水在弱相中的化学势,除混合效应和膨胀效应外,还包括由于水分从弱相吸附到强相而对弱相中水的化学势的影响,则弱结合水的化学势 μ_w^I 与纯水的化学势 μ_w^0 之差:

$$\Delta\mu_w^I = \Delta\mu_{\text{ads}} + \Delta\mu_{\text{mix}} + \Delta\mu_{\text{swel}} \quad (1)$$

Vasquez 等^[18]采用统计热力学理论考虑吸附效应(此处的吸附与普通意义上的吸附含义不同,特指前述的水分从弱相吸附到强相)对化学势的贡献,根据该理论,某相的 Helmholtz 自由能 $A = -RT \ln(Q)$ (原文中采用的是无因次自由能), Q 为该相的正规配分函数,其表达式可以

由分子热力学理论给出,与水分子平均势能 ϵ 、配分函数 q 等参数有关,不同相的 Q 表达式不同,详见文献[18]。假设含 1 kg 干物质的体系中处于弱相、强相中的水的摩尔数分别为 α 、 θ , A 值对 α 、 θ 求偏导,同时采用 Stirling 近似处理,可以推导出水分在强相、弱相中的化学势分别为:

$$\mu_w^{\text{II}} = -RT \ln(\sigma/\theta - 1) - RT \ln(q_a), \quad (2)$$

$$\mu_w^{\text{I}} = -RT \ln(1 + \theta/\alpha) - RT \ln(q_t), \quad (3)$$

式中:

R ——气体常数;

T ——温度, K;

q_a 、 q_t ——强、弱结合水的配分函数;

σ ——可调参数(取决于强结合水的含量)。

如果仅考虑吸附效应,根据上述分子热力学理论可以得到与式(3)相似的水分化学势表达式

$$\mu_{w,0}^I = -RT \ln(1 + \theta/\alpha) - RT \ln(q_0). \quad (4)$$

其中, $-RT \ln(q_0)$ 为基于分子热力学的纯水化学势表达式,即 $\mu_w^0 = -RT \ln(q_0)$,可以看出, $-RT \ln(1 + \theta/\alpha)$ 为吸附效应对弱相中水的化学势的贡献,即式(1)中的 $\Delta\mu_{\text{ads}}$ 可表示为式(5),此时弱相中水的化学势可用式(6)表示。

$$\Delta\mu_{\text{ads}} = -RT \ln(1 + \theta/\alpha), \quad (5)$$

$$\mu_w^I = RT \ln(q_0) - RT \ln(1 + \theta/\alpha) + \Delta\mu_{\text{mix}} + \Delta\mu_{\text{swel}} \quad (6)$$

水分在气相中的化学势为

$$\mu_w^g = \mu_w^{\text{ig}} + RT \ln(Y_w), \quad (7)$$

式中:

μ_w^{ig} ——水在理想气体状态时的化学势, J/mol;

Y_w ——水的摩尔分数。

纯水的化学势

$$\mu_w^0 = \mu_w^{\text{ig}} + RT \ln(P_{\text{sat}}/P), \quad (8)$$

式中:

P_{sat} ——纯水的蒸汽压, Pa;

P ——整个系统的压力, Pa。

根据式(7)和式(8),同时考虑到 $Y_w P/P_{\text{sat}} = a_w$ 得

$$\mu_w^g = \mu_w^0 + RT \ln(a_w). \quad (9)$$

1.2 等温吸附模型的构建

吸附平衡时水分在各相中的化学势相等,根据 $\mu_w^{\text{II}} = \mu_w^I$,由式(2)和式(6)得式(10)。在推导该式的过程中假设 $q_a/q_0 = \exp(\Delta\epsilon)$;根据 $\mu_w^I = \mu_w^g$,由式(6)和式(9)同时考虑到 $\mu_w^0 = -RT \ln(q_0)$,得式(11)。

$$\theta(\alpha + \theta) \exp(\Delta\epsilon) = \alpha(\sigma - \theta) \exp\left(\frac{\Delta\mu_{\text{mix}}}{RT} + \frac{\Delta\mu_{\text{swel}}}{RT}\right), \quad (10)$$

$$(\alpha + \theta)a_w = \alpha \exp\left(\frac{\Delta\mu_{\text{mix}}}{RT} + \frac{\Delta\mu_{\text{swel}}}{RT}\right), \quad (11)$$

式中:

$\Delta\epsilon$ ——强结合水与纯水的分子势能之差, J/mol;

α, θ, σ ——每千克干物质中水的摩尔数, mol/kg 干物质。

方程式(10)两边同乘以水的摩尔质量,则为干基水分含量,此时式(10)、式(11)仍然成立。因此,将 α, θ, σ 理解为干基水分含量。

关于混合效应对化学势的贡献, Flory-Huggins 的均匀场晶格理论结合 Gibbs-Dehum 方程可以推导出式(12)^[26],其中的大分子的体积分数 ϕ_p 可由式(13)计算。

$$\Delta\mu_{\text{mix}} = RT[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2], \quad (12)$$

$$\phi_p = \nu_{pw}/(\alpha + \theta + \nu_{pw}), \quad (13)$$

式中:

ν_{pw} ——大分子比容与水比容之比。

关于膨胀引起的水分化学势变化, Vasquez 等^[18]除考虑大分子网络的纯变形外,还考虑了大分子交联对变形的影响,假设在参考状态时大分子的体积分数为1,推导出:

$$\Delta\mu_{\text{swel}} = RT\nu_{pw}(\phi_s^{1/3} - \phi_s^{5/3}). \quad (14)$$

式(10)、式(11)结合式(12)~式(14)描述了吸附平衡水分($\theta + \alpha$, 测定值)与水分活度 a_w 之间的关系。Vasquez 等^[18]将式(13)中的 ν_{pw} 、式(12)中的 χ 以及式(10)中的 $\Delta\epsilon$ 、 σ 作为拟合参数,后续将该等温吸附模型简称为 VCSM 模型^[19]。

2 材料与方法

2.1 试验原料及试剂

小麦粉:金苑特一粉,郑州金苑面业有限公司;

高纯 N_2 :郑州科益气体有限公司。

2.2 试验仪器

动态水分吸附分析仪(DVS):Intrinsic 型,英国 SMS 公司。

2.3 试验方法

以高纯 N_2 为载体,总气流量为 200 mL/min 进行水分吸附平衡测定。为缩短样品在 DVS 内的干燥时间,先将样品在装有 P_2O_5 的密封玻璃瓶中脱水1周。用毛笔蘸取少量面粉,轻弹毛笔尾端,使面粉均匀散落在自制的 stainless 小圆盘上,然后放于 DVS 样品盘内,并一同放入 DVS 样品室。样品先于 0% RH 干燥,然后将 RH 从 0% 以 5% 的步幅增大到 15%,以 10% 的步幅增大到 85%,再以 5% 的步幅增大到 95%;而后降低 RH,步幅设定与吸湿过程的相对应。干燥及吸附平衡的标准:连续 5 min 内样品质量的变化速率 $<0.0001\%$ /min。分别在 20, 30, 40 °C 下测定,每个试验重复 2 次。由 0% RH 下达到平衡时的样品质量计算干基平衡水分含量。

2.4 数据分析

采用 1stOpt10.0 软件,利用通用全局优化算法进行参数优化求解;采用 Origin 10.0 作图。

3 结果与分析

3.1 VCSM 模型的不足

由图 1、图 2 和表 1 可知, VCSM 模型能够很好地拟合小麦粉的等温吸湿和解吸, $\sigma < 1$ 、 $\Delta\epsilon$ 为负值,均符合该模型的假设前提^[18]; χ 值略高于根据该模型求得的大米的数值(1.8~2.5)^[20]。

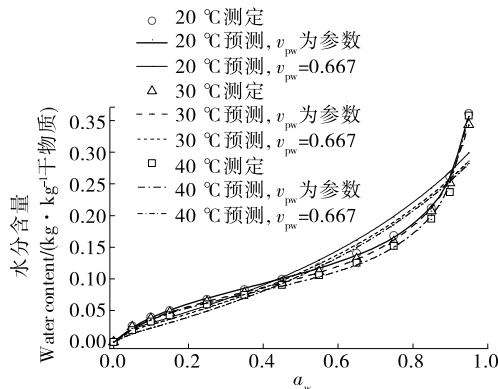


图 1 小麦粉的等温吸湿数据及其 VCSM 模拟

Figure 1 Isothermal adsorption data of wheat flour and their modeling using VCSM

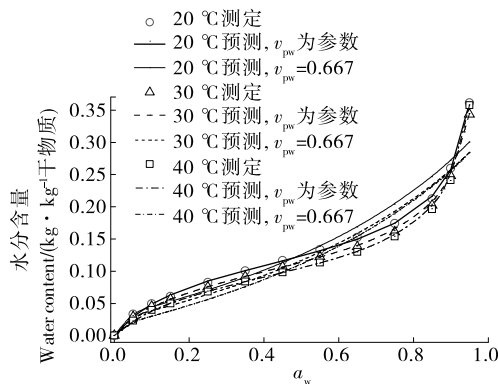


图 2 小麦粉的等温解吸数据及其 VCSM 模拟

Figure 2 Isothermal desorption data of wheat flour and their modeling using VCSM

VCSM 模型中将 ν_{pw} 作为可调参数,实际上,根据 ν_{pw} 的定义,对于一定的体系其值是确定的。对于小麦粉,可以认为其中固体基质的密度为 1 500 kg/m³^[12],水的密度按 1 000 kg/m³,计算出对于小麦粉的 ν_{pw} 值约为 0.667。表 1 显示,根据 VCSM 模型求得的 ν_{pw} 值明显偏小。同样采用该模型, Vasquez 等^[20]求得马铃薯的 ν_{pw} 为 0.05~0.25,大米的为 0.10~0.33,可能说明较小的 ν_{pw} 是该模型自身造成的。

表 1 VCSM 模型的拟合参数值

Table 1 Parameter values of the VCSM						
方式	温度/℃	σ	ν_{pw}	χ	$\Delta\epsilon$	R^2
吸湿	20	0.110 9	0.151 7	2.440 6	-1.573 5	0.999 8
	30	0.092 4	0.154 1	1.937 0	-1.753 3	0.999 9
	40	0.089 9	0.129 4	2.320 6	-1.778 8	0.999 5
解吸	20	0.135 0	0.138 8	3.874 0	-1.699 7	0.999 8
	30	0.123 9	0.135 3	3.541 1	-1.653 5	0.999 8
	40	0.114 9	0.128 0	3.301 8	-1.575 4	0.999 9

3.2 对 VCSM 模型的改进及参数合理性分析

实际上,基于不同的理论假设,膨胀引起的化学势变化有多种表达式,试验采用高分子物理领域的 Pantom 模型:

$$\Delta\mu_{swel} = RT\nu_w\rho_x\phi_s^{1/3}, \quad (15)$$

式中:

ν_w ——水的摩尔体积, $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$;

ρ_x ——大分子的交联浓度, mol/m^3 [27]。

式(10)、式(11)结合式(12)、式(13)和式(15)称为改进的 VCSM 模型,与原模型相比,可调参数的数量不变, ν_{pw} 采用定值而 ρ_x 作为可调参数。

取 $\nu_{pw}=0.667$,采用改进的 VCSM 模型对小麦粉的等温吸湿和解吸数据进行拟合,参数值见表 2,图 3、图 4 分别为 30℃时吸湿、解吸的拟合曲线。与改进前相比, σ 值减小,表明预测的结合水所占比例较小。不论是吸湿还是解吸,温度升高均会导致 σ 值减小,说明高温下结合水的含量较低,这是一个合理的预测;解吸过程中的 σ 较大,也是合理的,表明解吸过程中结合水含量较高,这与食品中常见的解吸滞后现象一致。 $\Delta\epsilon$ 为负值,表明强结合水的分子势能较自由水的低。

表 2 VCSM 改进模型的参数值

Table 2 Parameter values of the modified VCSM						
方式	温度/℃	σ	$\nu_w\rho_x$	χ	$\Delta\epsilon$	R^2
吸湿	20	0.080 6	0.441 1	2.235 6	-1.855 9	0.999 6
	30	0.067 7	0.421 6	2.123 4	-2.041 9	0.999 6
	40	0.054 1	0.399 8	1.987 1	-2.183 3	0.999 8
解吸	20	0.095 6	0.548 8	2.591 8	-2.167 4	0.999 5
	30	0.079 3	0.524 4	2.430 1	-2.308 1	0.999 5
	40	0.067 6	0.492 5	2.276 6	-2.308 5	0.999 6

Flory-Huggins 相互作用系数 χ 综合体现水分与大分子之间以及各自之间的相互作用,直接测定这些相互作用的大小比较困难,一般是通过对一个过程(如水分吸附)的试验测定,根据该过程所遵循的模型方程(如 FH 方程)对试验结果进行拟合来推断 χ 值,因此,对于同一个过

程基于不同的机理假设就会有不同的 χ 值。这种现象普遍存在,如:根据水分吸附等温数据由 FH 方程计算 χ ,冻干糊化马铃薯淀粉在干基水分为 0.35 时 χ 达到最大值 0.7,但在水分 <0.10 时为负值[28];酸水解淀粉在低水分时 χ 也为负值[29];而同样是根据水分吸湿数据,基于 Freundlich-Flory 等温吸附模型求得无定型淀粉的 χ 值为 1 左右[14]。表 1、表 2 显示,分子热力学等温吸附模型预测的 χ 值普遍较大,主要是由于模型中考虑吸附效应对化学势的贡献 $\Delta\mu_{ads}$ 导致的。 $\Delta\mu_{ads}$ 为负值,对于一个给定的吸附体系,恒定水分含量下水的化学势是恒定的,由于引入了负值的 $\Delta\mu_{ads}$,为维持化学势恒定,需要增大 $\Delta\mu_{mix}$ [见式(1)],因此需要较大的 χ 值[见式(12)]。

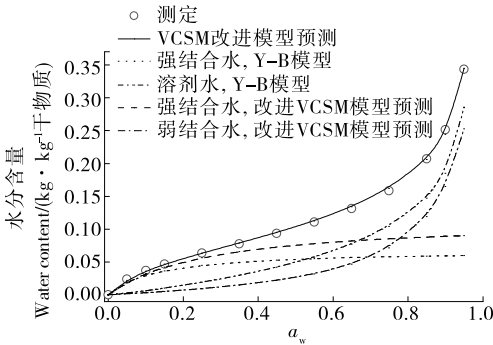


图 3 VCSM 改进模型对小麦粉 30℃时的吸湿数据拟合及基于 VCSM 改进模型和 Y-H 模型的水分分解

Figure 3 Fitting the adsorption data at 30 °C using the modified VCSM and water decomposition according the modified VCSM and Y-H models

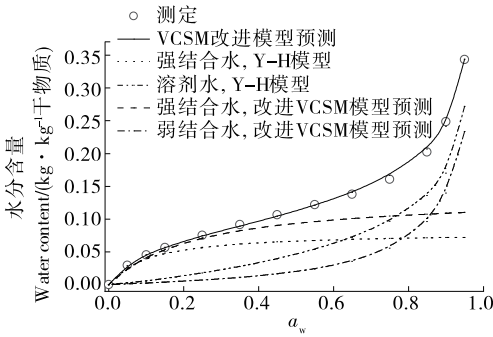


图 4 VCSM 改进模型对小麦粉 30℃时的解吸数据拟合及基于 VCSM 改进模型和 Y-H 模型的水分分解

Figure 4 Fitting the desorption data at 30 °C using the modified VCSM and water decomposition according the modified VCSM and Y-H models

目前,有关谷物粉体乃至食品大分子 ρ_x 值的研究较少,难以直接判断试验中该值的合理性。因此,从另一个角度对其进行判断,根据高分子领域的橡胶弹性理论, ρ_x

与大分子体系的剪切模量 G 之间存在关系式^[30]:

$$G = \rho_s RT. \quad (16)$$

由小麦粉在 20, 30, 40 °C 吸湿时的 ρ_s 值可计算出 G 值, 分别为 59.7, 59.0, 57.8 MPa; 解吸时分别为 74.3, 73.4,

71.2 MPa。将前人关于小麦籽粒及其淀粉粒、蛋白的弹性模量测定结果汇总于表 3, 其中弹性模量是通过压缩或拉伸变形测得的, 其值为剪切模量 G 的 3 倍, 为便于比较, 同时给出了 G 的计算值。

表 3 有关小麦籽粒及其组分弹性模量的研究结果

Table 3 Reported elasticity modulus values of wheat kernel and its composites

材料	测定方法	水分含量/%	弹性模量/MPa	剪切模量/MPa	文献
小麦单籽粒	平行板接触压缩	7~16	240~264	80~88	[31]
小麦单籽粒	平行板接触压缩	9.3~22.5	99.2~394.8	33.1~130.1	[32]
胚乳圆柱	平行板单轴压缩	2~29	200~2 400	66~800	[33]
胚乳圆柱(多个品种)	平行板单轴压缩	硬麦 3.1~25.0, 软麦 2.1~28.0	硬麦 359~2 640, 软麦 116~1 500	硬麦 120~880, 软麦 38.7~500.0	[34]
小麦淀粉粒	AFM 压痕		1 500	500	[35]
小麦淀粉粒	AFM 刮痕		2 400	800	[36]
小麦蛋白	AFM 刮痕		640	213	[36]

由表 3 可知, 胚乳的剪切模量略大于单籽粒的, 根据水分等温吸附数据基于分子热力学模型估算出的剪切模量与小麦单籽粒的较为接近。水分含量增大导致剪切模量快速降低, 蛋白质的剪切模量明显低于淀粉粒的。小麦粉中既含有淀粉粒又含有蛋白, 这种复合体系的 G 值应当介于淀粉粒和蛋白的 G 值之间且更接近淀粉粒的。AFM 刮痕的测定结果是在 20 °C—30% RH 下测得的, 根据等温吸附数据, 该条件下的平衡水分约为 8%。此外, 由于 G 值随水分变化, 而根据等温吸附数据采用式(15)求 ρ_s 时认为其为定值, 因此, 计算出的 G 仅是一个表观值。尽管如此, G 值随温度的升高而降低, 与温度对弹性模量影响的总体趋势一致。根据解吸数据推算出的 G 值略高, 可能是由于小麦粉在失水时, 快速偏离热力学平衡状态而产生内部应力所致^[13]。

式(10)和式(11)也显示上述的分子热力学模型实际上是一种水分等温吸附组合模型。与常用的组合模型^[7]不同, 该组合模型不是显式的, 而是采用方程组的形式。基于分子热力学模型的水分分解也展示在图 3 和图 4 中, 结合水在 $a_w < 0.2$ 时快速增大, 在 $a_w > 0.4$ 时增大十分有限, 逐渐趋于平衡, 这与 Langmuir 吸附曲线相似; 解吸过程中的强结合水含量较高, 体现为 σ 值较大。弱结合水在 $a_w < 0.6$ 时增幅缓慢, 在 $a_w > 0.9$ 时几乎线性快速增大。解吸过程中的结合水含量较高, 可能是解吸过程中水分扩散系数较低^[37]的一个原因。

显式形式的组合模型在食品研究中也有应用^[7]。Yanniotis 等^[38]将食品中的水分分为两部分: 强结合水和溶剂水, 其表达式见式(17), 采用 Langmuir 方程表示强结合水, 采用 Raoult 定律表示溶剂水。

$$W = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w} + \frac{a_w}{a_2 - b_2 a_w}, \quad (17)$$

式中:

a_1, b_1, a_2, b_2 ——模型参数。

基于 Y-B 模型的水分分解也展示在图 3 和图 4 中。由图 3 和图 4 可知, 与分子热力学模型预测的结果相比, 基于 Y-B 模型预测的强结合水含量相对较低, 而溶剂水的含量相对较高。

3.3 基于 VCSM 改进模型分析各效应对水分化学势的贡献

根据表 2 中的参数值以及模型预测的 θ, α 值, 由式(6)可以计算出混合、膨胀及吸附效应对水分化学势(相对于纯水)的贡献, 如图 5 所示。由于解吸过程中各贡献随 a_w 的变化趋势与吸湿过程中的相似, 此处仅展示吸湿的结果。

由图 5 可知, 根据分子热力学等温吸附模型, 混合效应对化学势的贡献在整个 a_w 范围内基本为正值, 仅在

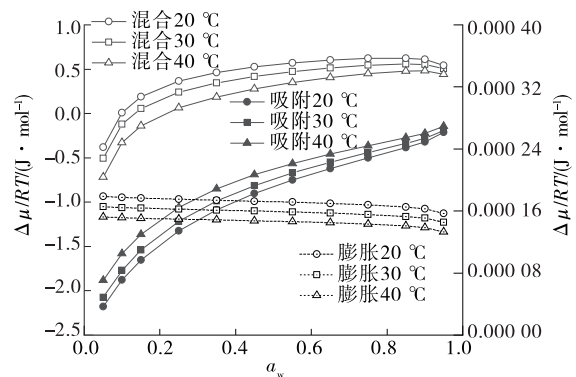


图 5 小麦粉吸湿过程中各效应对水分化学势的贡献
Figure 5 Contribution of each effect to the chemical potential of water during adsorption to wheat flour

$a_w < 0.2$ 为负值,且随着 a_w 的增大而快速增大,而在 $a_w > 0.2$ 时变化幅度较小。吸附效应的贡献在整个 a_w 范围内为负值,在低 a_w 范围内,由于其更低的负值而成为决定水分化学势的主要因素。膨胀效应的贡献明显较小,但变化趋势与前两者相反,随着 a_w 的增大逐渐减小,变幅也较小,与甲基纤维素^[18]的观察结果一致。但考虑到在较高 a_w 时,吸附效应为正值而混合效应为负值,两者的加和数值较小,此时膨胀效应的存在可能对总化学势产生较大影响。解吸过程中混合作用的化学势更高,吸附、弹性效应引起的化学势变化也更小。随着温度的升高,混合及膨胀的贡献降低,而吸附的贡献增大。

4 结论

研究采用橡胶弹性理论的幻影模型计算了吸附过程中大分子网络膨胀对水分化学势的贡献,提出了一种改进的分子热力学等温吸附模型。结果表明,根据交联浓度计算的剪切模量与采用机械方法得到的值在同一范围内;预测的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 值偏高,这是由模型的自身假设造成的。与 Y-B 模型相比,基于改进模型预测的结合水含量较高而吸附水分含量较低。对化学势贡献的分析显示,在低水分区域,混合效应随水分活度变化较快,而吸附效应在整个水分活度范围占主导,膨胀效应的作用在高水分活度时会得以凸显。试验仅以小麦粉为研究对象,验证了所提出的改进的分子热力学水分等温吸附模型的合理性,后续可进一步采用更多的食品乃至非食品材料对其进行验证。

参考文献

- [1] 李兴霞,李越,杨菲菲,等.吸湿性对冻干果蔬产品及其品质特性的影响[J].食品与机械,2022,38(7):159-173.
LI X X, LI Y, YANG F F, et al. The effect of hygroscopicity on quality characteristics of different freeze-drying fruit and vegetable products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 159-173.
- [2] GICHAU A W, OKOTH J K, MAKOKHA A. Moisture sorption isotherm and shelf life prediction of complementary food based on amaranth-sorghum grains[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57: 962-970.
- [3] 程学雨,钱奕含,卢立新.基于非渗透包装的米威化饼干二组分食品间水分扩散特性研究[J].食品与机械,2019,35(9):147-150,236.
CHENG X Y, QIAN Y H, LU L X. Modeling of moisture diffusion in two components food of rice made wafer with impermeable package[J]. Food & Machinery, 2019, 35(9): 147-150, 236.
- [4] 陈林和,胡霞.基于升华和解析干燥结束点杨梅冻干工艺优化[J].食品与机械,2020,36(2):134-139,181.
CHEN L H, HU X. Optimization on freeze-drying technology of bayberry based on the end time of sublimation and analytical

- drying[J]. Food & Machinery, 2020, 36(2): 134-139, 181.
- [5] BELLUR S R, CORONELLA C J, VASQUEZ V R. Analysis of biosolids equilibrium moisture and drying[J]. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2009, 28(2): 291-298.
- [6] 张华,赵学伟,白艳红,等.糯米粉的水分等温解吸及孔特性[J].食品科学,2017,38(7):88-95.
ZHANG H, ZHAO X W, BAI Y H, et al. Water desorption isotherm and pore characteristics of glutinous rice flour[J]. Food Science, 2017, 38(7): 88-95.
- [7] ZHAO X W, ZHANG H, DUAN R Q, et al. The states of water in glutinous rice flour characterized by interpreting desorption isotherm[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 54(6): 1491-1501.
- [8] ZHANG H, BAI Y H, ZHAO X W, et al. Probing water desorption mechanism of glutinous rice flour with four theoretical isotherm models: a comparative study[J]. American Journal of Food Technology, 2016, 11: 264-272.
- [9] PATIHA, HERALDY E, HIDAYAT Y, et al. The Langmuir isotherm adsorption equation: the monolayer approach[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 107: 012067.
- [10] PELEG M. Models of sigmoid equilibrium moisture sorption isotherms with and without the monolayer hypothesis[J]. Food Engineering Reviews, 2020, 12: 1-13.
- [11] VRENTAS J S, VRENTAS C M. Sorption in glassy polymers [J]. Macromolecules, 1991, 24: 2404-2412.
- [12] SIEMONSA I, BOOMA R M, VAN DER SMAN R G M, et al. Moisture diffusivity in concentrated and dry protein-carbohydrate films[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105219.
- [13] VAN DER SMAN R G M. Effects of viscoelasticity on moisture sorption of maltodextrins[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108481.
- [14] BENCZEDI D, TPMKA I, ESCHER F. Thermodynamics of amorphous starch-water systems 2 concentration fluctuations [J]. Macromolecules 1998, 31: 3062-3074.
- [15] ZHANG L, GRACE P M, SUN D W. A new theoretical model for moisture sorption isotherms and its application in deriving a hygroscopicity index for food products[J]. Journal of Food Engineering, 2022, 315: 110817.
- [16] AOUBAINI F, KNANI S, YAHIA B M, et al. Application of statistical physics on the modeling of water vapor desorption isotherms[J]. Drying Technology, 2014, 32: 1905-1922.
- [17] AYACHI F, NAKBI A, SAKLY A. Application of statistical physics formalism for the modeling of adsorption isotherms of water molecules on the microalgae *Spirulina platensis* [J]. Food and Bioproducts Processing, 2019, 114: 103-112.
- [18] VASQUEZ V R, CORONELLA C J. A simple model for vapor-moisture equilibrium in biomass substrates[J]. AIChE Journal, 2009, 55(6): 1595-1603.
- [19] BELLUR S R, CORONELLA C J, VASQUEZ V R. Analysis

- of biosolids equilibrium moisture and drying[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(2): 291-298.
- [20] VASQUEZ V R, BRAGANZA A, CORONELLA C J. Molecular thermodynamics modeling of equilibrium moisture in foods[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 103: 103-114.
- [21] LEIBLER L, SEKIMOTO K. On the sorption of gases and liquids in glassy polymers[J]. *Macromolecules*, 1993, 26: 6 937-6 939.
- [22] ROSENBAUM S. Solution of water in polymers: the keratin-water isotherm[J]. *Journal of Polymer Science (Part C)*, 1970, 31: 45-55.
- [23] JULIO M S, VIOQUE M, GOMEZ F. Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour: calculation of net isosteric heat[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2012, 47: 1 487-1 495.
- [24] 王明洁, 吴小丽, 袁建, 等. 小麦粉水分的吸附与解吸特性[J]. *食品科学*, 2012, 33(19): 45-51.
- WANG M J, WU X L, YUAN J, et al. Water adsorption and desorption properties of wheat flour[J]. *Food Science*, 2012, 33 (19): 45-51.
- [25] CHUMA A, OGAWA T, KOBAYASHI T, et al. Moisture sorption isotherm of Durum wheat flour[J]. *Food Science and Technology Research*, 2012, 18(5): 617-622.
- [26] FLORY P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell Univ Press, 1953: 511-514.
- [27] GEDDE U W, HEDENQVIST M S. Fundamental polymer science[M]// BECKER K H, DI MEGLIO J M, HASSANI S, et al. Graduate texts in physics. Berlin: Springer, 2019: 75-112.
- [28] RADOSTA S, SCHIERBAUM F, REUTHER F, et al. Polymer-water interaction of maltodextrins Part I: water vapour sorption and desorption of maltodextrin powders[J]. *Starch*, 1989, 10 (S): 395-401.
- [29] ARGATOV I, KOCHERBITO V. An empirical model for sorption by glassy polymers: an assessment of thermodynamic parameters[J]. *Polymer Testing*, 2021, 99: 107220.
- [30] DOMENEK S, BRENDL L, MOREL M H, et al. Swelling behavior and structural characteristics of wheat gluten polypeptide films[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 1 002-1 008.
- [31] HORABIK J, WIACEL J, PARAFINUK P, et al. Calibration of discrete-element-method model parameters of bulk wheat for storage[J]. *Biosystems Engineering*, 2020, 200: 298-314.
- [32] PONCE-GARCIA N, FIGUEROA J D C, LOPEZ-HUAPE G A, et al. Study of viscoelastic properties of wheat kernels using compression load method[J]. *Cereal Chemistry*, 2008, 85(5): 667-672.
- [33] GLENN G M, YOUNCE F L, PITTS M J. Fundamental physical properties characterizing the hardness of wheat endosperm[J]. *Journal of Cereal Science*, 1991, 13: 179-194.
- [34] DELWICHE S R. Wheat endosperm compressive strength properties as affected by moisture[J]. *Transactions of the ASAE*, 2000, 43(2): 365-373.
- [35] SALERNO M, ZUKOWSKA A, THROAT S, et al. High resolution imaging of native wheat and potato starch granules based on local mechanical contrast[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 128: 96-102.
- [36] CHICHTI E, GEORGE M, DELENNE J Y, et al. Nano-mechanical properties of starch and gluten biopolymers from atomic force microscopy[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(12): 3 788-3 795.
- [37] ZHAO X, WEI X, WANG H, 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: 1 470.
- [38] YANNIOTIS S, BLAHOVEC J. Model analysis of sorption isotherms[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42 (10): 1 688-1 695.