

李望铭, 马荣琨, 贾庆超, 等. 一种基于 Flory-Huggins 理论的等温吸附模型——用于分析小麦粉的水分吸附 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(1): 114–120. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023120359

LI Wangming, MA Rongkun, JIA Qingchao, et al. An Isothermal Sorption Model Based on the Flory-Huggins Theory: Application to Analyze Water Sorption of Wheat Flour[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(1): 114–120. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023120359

· 研究与探讨 ·

一种基于 Flory-Huggins 理论的等温吸附模型 ——用于分析小麦粉的水分吸附

李望铭¹, 马荣琨¹, 贾庆超¹, 徐 娜¹, 孔欣欣^{1*}, 魏笑笑²
(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南郑州 450064;
2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南郑州 450002)

摘 要: 本文基于 Flory-Huggins 方程提出一种水分等温吸附模型, 该模型采用 Langmuir 模型表示结合水的吸附, 其余水分在干物质-结合水体系中的吸附遵循 Flory-Huggins 方程, 并采用橡胶弹性理论的幻影模型计算弹性作用对水分化学势的贡献。采用动态水分吸附分析仪测定了小麦粉在 20、30、40 °C 时的吸湿及解吸平衡水分, 对所提出的模型进行分析验证。结果表明, 采用本文提出的等温吸附模型能够很好描述小麦粉的水分等温吸附特性, 预测的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 在 0.86~1.52 之间, 大分子交联浓度在 3000~6400 mol/m³ 之间, 说明所提出的模型是合理的。基于该模型的分析显示, 温度对平衡水分含量的影响主要归结为对 Langmuir 水含量的影响, 在中低水分活度时混合效应是决定化学势的主要因素, 而在高水分活度时弹性效应的贡献不容忽视。

关键词: 水分吸附, Flory-Huggins 理论, Langmuir 吸附, 橡胶弹性, 化学势, 小麦粉

中图分类号: TS213.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)01-0114-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023120359

本文网刊:



An Isothermal Sorption Model Based on the Flory-Huggins Theory: Application to Analyze Water Sorption of Wheat Flour

LI Wangming¹, MA Rongkun¹, JIA Qingchao¹, XU Na¹, KONG Xinxin^{1*}, WEI Xiaoxiao²

(1. College of Food Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Science and Technology,
Zhengzhou 450064, China;

2. Food and Bioengineering Department, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this work, an isothermal sorption model was proposed based on the Flory-Huggins theory. In the framework of the proposed model, adsorption of the bound water was assumed to follow the Langmuir isotherm, and the adsorption of the rest water to the solid-bound water mixture was described using the Flory-Huggins adsorption theory. In addition, the contribution of elasticity effect to chemical potential of water was also included into the model and calculated based the phantom model of rubber elasticity theory. Water adsorption and desorption isotherms of wheat flour were determined using a dynamic vapor sorption system at 20, 30 and 40 °C, and adopted to validate the proposed model. The results showed that the proposed model could give a good prediction of isothermal water sorption in wheat flour, with the Flory-Huggins interaction parameter χ ranging from 0.86 to 1.52 and the cross-linking density of polymer ranging from 3000 to 6400 mol/m³, which suggested that the model was reasonable. Analyzing the water sorption of wheat flour based on the proposed model indicated that the impact of temperature on equilibrium water content could mainly attribute to its influence on the Langmuir water, in addition, mixing effect dominated the chemical potential of water at low-mediate water activities, while

收稿日期: 2023-12-29

基金项目: 河南省教育厅高等学校重点研究项目支持 (NO.22B550021)。

作者简介: 李望铭 (1994-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 速冻面制品加工, 食品加工过程模拟, E-mail: a551722069@163.com。

* 通信作者: 孔欣欣 (1975-), 女, 硕士, 教授, 研究方向: 谷物深加工、功能性饮料工程制造, E-mail: 1078276344@qq.com。

elasticity effect became nonnegligible at high water activity levels.

Key words: water sorption; Flory-Huggins theory; Langmuir adsorption; rubber elasticity; chemical potential; wheat flour

水分吸附现象在食品加工及储藏过程中广泛存在,且具有重要意义,如:影响食品微生物抗热性^[1]、粉体食品的稳定性^[2]和食品内部的水分传递过程^[3]。对等温吸附数据的理论分析则可以揭示吸附质的微观结构特性^[4]、水分状态^[5]乃至吸附机理^[6]。水分等温吸附模型有很多种^[7],这些模型有些是经验模型,如 Oswin 模型;有些是具有一定的理论基础的模型,如 BET 模型、GAB 模型。

吸附平衡的本质是水分在气相与固相中的化学势相等,因而,通过对吸附过程的热力学分析可以建立等温吸附模型,如:基于 Flory-Huggins(FH)晶格理论的等温吸附模型。由于 Flory-Huggins 的理论假设与实际情况不一致,当用于食品大分子的水分吸附时不能模拟出低水分活度时水分含量随水分活度快速增大的现象,前人因而提出了各种改进措施。Vrentas & Vrentas(VV)理论^[8]是其中一个常见的方法,该理论认为吸附过程中发生了玻璃化转变,为此考虑了玻璃化转变对自由能产生的影响^[9]。该方法被 van der Sman 研究团队广泛用于食品体系的研究^[10-11]。由于 VV 理论中仅考虑大分子的玻璃化转变对自由能的贡献,最近 Kocherbito 等^[9]还考虑了水分玻璃化转变对自由能的贡献。

另一类改进方法则是认为吸附水中的一部分水为结合水,而剩余水分在与固态基质-结合水体系之间混合时遵循 Flory-Huggins 方程^[12-13]。该改进方法提出的实际上是一种等温吸附组合模型^[5],由于是基于对吸附过程的热力学分析,因而具有更强的理论基础。其它形式的组合模型如 Park 模型^[14]以及 Young 等^[15]提出的模型,皆是根据水分与基质结合强度的不同将水分分为 3 类,并基于不同的吸附机理假设在吸附等温式中采用不同的表达式表示^[16],这类组合模型在模拟谷物及其粉体的水分等温吸附方面都有应用^[5,16]。

根据 Flory-Huggins 理论,固相体系中水分化学势的变化来源于混合效应。实际上,在水分子吸附到固体基质的过程中还会存在其它效应,如膨胀作用、界面吸附作用。其中对膨胀效应的关注较多,在水分子与大分子混合时,大分子会有变形,这需要一定的自由能,从而对体系的化学势产生影响^[17]。食品研究者对低水分^[18-19]及高水分^[20]体系均做出考虑膨胀效应的尝试。关于如何考虑膨胀效应引起的化学势变化,通常是基于高分子领域的橡胶弹性理论进行计算^[17,20]。

前人对小麦粉的吸附平衡水分进行了测定并基于经验或半经验模型进行了分析^[21-22],或基于 Vrentas-Vrentas 模型分析其解吸滞后现象^[23],但仅考虑了混合效应对水分化学势的贡献。本研究采用

动态水分吸附分析仪测定小麦粉在 3 个温度下的吸湿、解吸平衡水分,在采用前人提出的 Freundlich-Flory 等温吸附模型^[12]进行数据分析时发现该模型存在一定的不足,主要是预测的强结合水含量在高水分活度时下降,为此提出了一个基于 Flory-Huggins 理论的改进模型,该模型以 Langmuir 方程表示结合水的吸附,同时采用幻影模型考虑膨胀效应对化学势的影响;然后依据改进模型对小麦粉等温吸附过程中的水分存在状态和化学势变化进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小麦粉 金苑特一粉,购自超市。

Intrinsic 型动态水分吸附分析仪(DVS) 英国 Surface Measurement Systems 公司。

1.2 实验方法

DVS 测定:高纯 N₂ 为气源,总气流量 200 mL/min,一部分 N₂ 通过水池后变成 100% 相对湿度 (RH)N₂,通过调整高纯 N₂ 与 100%RH 的 N₂ 的流量比得到不同相对湿度的混合气体。RH 设定:先 0%RH 干燥样品,然后 RH 从 0% 以 5% 的步幅增大到 15%,随后以 10%RH 的步幅增大到 85%,再以 5% 的步幅增大到 95%;然后降低 RH,步幅设定与吸湿过程的相对应。测定温度设定为 20、30、40 ℃。吸附平衡标准:连续 5 min 内样品质量的变化速率低于 0.0001%/min。每个实验重复 2 次,根据平均值计算平衡水分。

1.3 模型的提出

可以将水分吸湿过程看作是由水蒸气到液态水的相变过程以及随之发生的水分子与大分子之间的混合过程。当水分子与大分子均匀混合并达到热力学平衡时,根据 FH 的均匀场理论,混合前后整个体系的 Gibbs 自由能的变化为^[24]:

$$\Delta G_m = RT \left(\phi_1 \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{N} \ln(\phi_2) + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad \text{式 (1)}$$

式中, R: 气体常数, 8.314 J/(mol·K); T: 温度 (K); ϕ_1 、 ϕ_2 : 分别为水、大分子在混合体系内所占据的体积分数; χ : 水-大分子相互作用系数; N: 每个大分子所含有的链段数(在 FH 晶格理论体系中,每个链段同每个水分子一样,各占据一个晶格)。

式(1)结合 Gibbs-Duhem 方程可推导出式(2)^[24],其中, μ_1 为混合体系中水的化学势(J/mol), μ_1^0 为纯水的化学势。

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left(\ln(\phi_1) + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \quad \text{式 (2)}$$

吸附达到平衡时水分在混合体系中的化学势与其在气相中的化学势 $\mu_1^g = \mu_1^0 + RT \ln(a_w)$ 相等,同时考虑

到对于大分子 $1/N \rightarrow 0$, 则有 Flory-Huggins 等温吸附方程:

$$a_w = \phi_1 \exp(1 - \phi_1 + \chi(1 - \phi_1)^2) \quad \text{式 (3)}$$

Benczedi 等^[12] 提出将淀粉吸附的水分分为符合 Freundlich 吸附规律的结合水和溶剂水, 其体积分数分别用 ϕ_1^F 、 ϕ_1^L 表示, 则有式(4)。溶剂水与结合水+固态基质的混合遵循 FH 方程, 这时式(3)中的 ϕ_1 由 ϕ_1^F 来代替, 则有式(5)。根据 Sips 对吸附过程的统计力学分析, ϕ_1^F 与水分活度之间的关系表示为式(6), 其中 q 为被吸附水分子的平均配分函数, 参数 f 体现吸附能的不均匀性, $0 < f < 1$, 吸附能的分布接近高斯分布, θ^0 为 $a_w=1$ 条件下吸附平衡时被吸附的水分的体积分数与吸附大分子的体积分数之比。式(4)、(5)和(6)联合给出了吸附平衡时的水分体积分数与水分活度之间的关系, 被 Benczedi 等^[12] 称为 Freundlich-Flory (FF) 模型。

$$\phi_1^F + \phi_1^L + \phi_2 = 1 \quad \text{式 (4)}$$

$$a_w = \phi_1^F \exp((1 - \phi_1^F) + \chi(1 - \phi_1^F)^2) \quad \text{式 (5)}$$

$$\phi_1^F = \theta^0 \left(\frac{a_w}{a_w + 1/q} \right)^f (1 - (\phi_1^F + \phi_1^L)) \quad \text{式 (6)}$$

FH 模型仅考虑了混合效应, 如果在混合的同时, 体系发生膨胀, 大分子受力, 也会对整个体系的自由能产生贡献^[18], 用 $\Delta\mu_{\text{elas}}$ 表示, 则式(5)应改进为式(7)^[21]。实际上, 这时的 a_w 可以认为是根据 FH 方程计算的 a_w 乘以一个校正系数 $\exp(\Delta\mu_{\text{elas}})$ 的结果。

$$a_w = \phi_1^F \exp((1 - \phi_1^F) + \chi(1 - \phi_1^F)^2 + \Delta\mu_{\text{elas}}) \quad \text{式 (7)}$$

本研究采用高分子物理中关于橡胶弹性的幻影 (Phantom) 模型(式(8))表示由于弹性引起的水分化学势变化, 其中 v_1 为水的摩尔体积 ($1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$), ρ_x 为大分子的交联浓度 (mol/m^3)^[17,20]。

$$\Delta\mu_{\text{elas}} = v_1 \rho_x (1 - \phi_1^F)^{1/3} \quad \text{式 (8)}$$

Langmuir 模型(式(9))是最为常用又有一定理论基础的单分子层等温吸附模型, 本研究采用该模型表示吸附水体积分数随 a_w 的变化, 用 ϕ_1^L 表示该部分水分的体积分数, 这时有式(10)。另外, Flory-Huggins 相互作用参数 χ 具有组分依赖性^[10,25], 根据前人的研究^[11,25], 采用式(11)表示, 其中 b 为待定参数。式(7)~(11)即为本研究提出的改进模型, 这里简称为 LFP (Langmuir-Flory-Phantom) 模型。

$$\phi_1^L = \frac{\phi_1 k_L a_w}{1 + k_L a_w} \quad \text{式 (9)}$$

$$\phi_1^F = 1 - \phi_1^L - \phi_2 \quad \text{式 (10)}$$

$$\chi = 0.2 + b(1 - \phi_1^F)^2 \quad \text{式 (11)}$$

图 1 展示了 FH 模型的改进过程。FH 方程描述的水分体积分数随水分活度的变化是一个凹形曲线, 而食品大分子的吸附等温线多属于 Langmuir-

II 型, 在低相对湿度时为凸形曲线, 为此可以采用单分子层吸附模型来体现这个特性。膨胀效应使得在相同水分含量时水分的活度较小, 换言之, 由于膨胀效应, 要达到相同的水分活度需要吸湿更多的水分, 在图中表现为 Flory 曲线有所下降。在经过弹性效应对 FH 曲线的校正之后, 再与 Langmuir 吸附曲线组合, 既可用于描述 Langmuir-II 型等温吸附曲线。

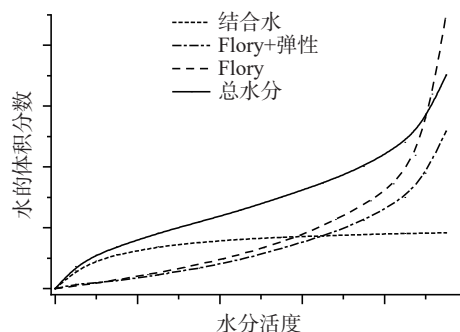


图 1 基于 Flory-Huggins 等温吸附模型及其改进过程示意图

Fig.1 Flory-Huggins isotherm model and its modification

1.4 数据处理

根据 DVS 数据, 由 0%RH 下达到平衡时的样品质量计算干基平衡水分含量, 进一步计算出水分质量分数。按面粉中固形物的密度为 $1500 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、水的密度为 $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ ^[10], 计算样品中水的体积分数。

采用 1stOpt10.0 软件(7 维高科, 中国), 利用通用全局优化算法进行参数优化求解; Origin10.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 基于 FF 模型的水分等温吸附分析

采用 Benczedi 等^[12] 提出的 FF 模型对小麦粉的等温吸湿数据进行拟合, 发现拟合效果较差, 特别是高水分活度时, 图 2 举例给出了 20°C 时的吸湿和解吸拟合结果, 同时给出了最佳拟合参数。Benczedi 等^[12] 在其关于马铃薯淀粉的研究中没有明显观察到

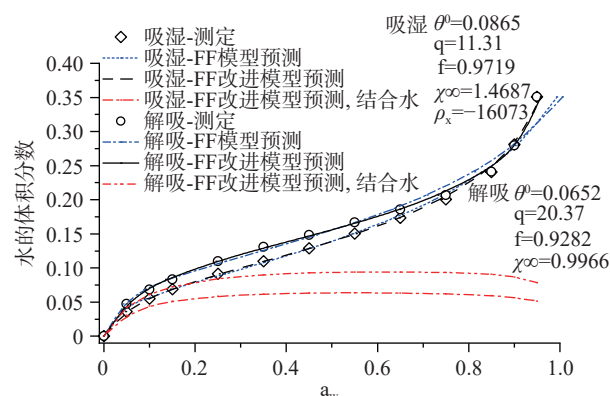


图 2 20°C 的吸湿和解吸平衡水分及其 Freundlich-Flory 模型拟合

Fig.2 Isothermal water adsorption and desorption data at 20°C and their fitting according to the Freundlich-Flory model

这种现象,主要是由于高水分活度范围内的吸附数据缺失。

采用考虑弹性效应的 FF 改进模型对小麦粉 20 ℃ 时的水分吸湿和解吸拟合的结果也展示在图 2 中。可以看出,改进的 FF 模型能够很好拟合小麦粉的等温吸附数据,但在计算 Freundlich 水时发现该部分水在高水分活度区域随水分活度增大而减小,这是不合理的,这种现象在 Vasquez 等^[13]的研究结果中也有体现,见该研究文献中的图 9。另一个不合理的现象是 ρ_x 为负值,结合 ρ_x 的物理含义,负值是没有意义的。

2.2 LFP 模型对小麦粉水分等温吸附的拟合及参数合理性

采用 LFP 模型对小麦粉在 3 个温度下的等温吸湿和解吸结果进行拟合,结果分别见图 3、图 4,表 1 给出了最佳拟合参数。可以看出,LFP 对等温吸湿和解吸数据的拟合度都非常高,且 ρ_x 为正值。参数 ϕ_L 体现单分子吸附的最大水分量,随温度升高而减小。式(11)中参数 b 的值变化不大,这与 χ 的温度依赖性很小^[11,25]是一致的。根据 b 值,小麦粉吸附过程中的 χ 在 0.86~1.52 之间,与前人关于淀粉膜、面筋膜的结果(0.9、1.0)^[18]基本一致。针对淀粉-水混合体系, van der Sman 等^[25]求得的 χ 值

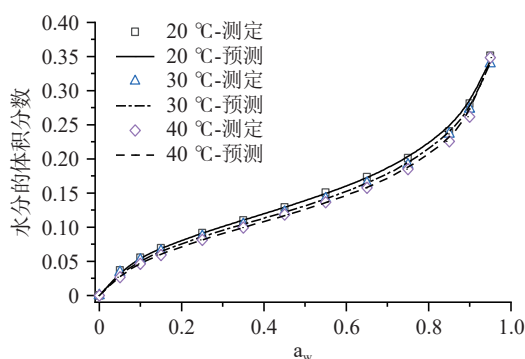


图 3 小麦粉在 3 个温度下的水分等温吸湿及其 LFP 模型拟合

Fig.3 Water isothermal adsorption of wheat flour at 3 temperatures and their fitting using the LFP model

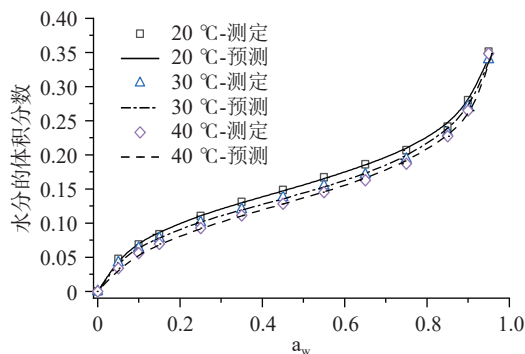


图 4 小麦粉在 3 个温度下的水分等温解吸及其 LFP 模型拟合

Fig.4 Water isothermal desorption of wheat flour at 3 temperatures and their fitting using the LFP model

(0.62~0.80)较小,原因在于该研究中的样品都经过了熟化处理,使得大分子-水相互作用强于水-水相互作用,表现为 χ 较低^[26],另外,该体系的水分含量高也是一个因素^[23]。

表 1 LFP 模型的拟合参数值
Table 1 Parameter values in the LFP model

温度	ϕ_L	k_L	b	ρ_x	R^2
20 ℃, 吸湿	0.1012	8.2976	1.2120	5348	0.9998
30 ℃, 吸湿	0.0956	8.0170	1.2686	4152	0.9999
40 ℃, 吸湿	0.0927	7.3849	1.3231	3018	0.9997
20 ℃, 解吸	0.1175	12.9482	1.2339	6379	0.9985
30 ℃, 解吸	0.1037	13.2007	1.2759	5265	0.9987
40 ℃, 解吸	0.0926	12.3956	1.2704	4629	0.9988

关于 ρ_x 数值的合理性,相关研究很少。根据高分子橡胶弹性理论, ρ_x 与大分子体系的弹性模量 G 之间存在关系式^[26-27]。采用小麦粉在 20、30、40 ℃ 的 ρ_x 值可以计算出 G 值,吸湿时分别为 13.03、10.46、7.86 MPa;解吸时分别为 15.55、13.27、12.05 MPa。前人采用机械压缩方法测得小麦籽粒的弹性模量在 0.1~3 MPa 之间^[28],马铃薯淀粉的弹性模量为 0.1~1.0 MPa^[29],采用原子力显微镜法测得马铃薯片的弹性模量为 2~120 MPa^[30],考虑到力学特性测定自身误差比较大,可以认为本研究的结果与这些结果基本一致。前人对多个小麦品种的测定结果显示:籽粒的弹性模量为 10~2834 MPa^[31],软麦、硬麦胚乳的弹性模量分别为 100~1500、400~2500 MPa^[32],而采用原子力显微镜法和纳米压痕法测得的小麦胚乳的弹性模量更高^[33]。需要说明的是,采用微纳力学方法测定时,样品的水分往往都很低,这可能是导致结果较高的主要原因。当然,也有研究者指出 $G = \rho_x RT$ 关系应用于食品大分子这样的复杂体系时存在一定的局限性^[34],另外,根据等温吸附数据采用式(8)求 ρ_x 时实际上认为 ρ_x 在不同水分含量时为定值,因此,计算出的 G 值仅是一个表观值。尽管如此, G 值随温度的升高而降低,这与温度对弹性模量影响的总体趋势是一致的。另外,根据解吸数据推算出的 G 值略高,可能由于小麦粉在失水时,快速偏离热力学平衡状态而产生的内部应力所致。

2.3 基于 LFP 模型的水分存在状态分析

根据 LFP 模型的假设,将吸附的水分分为 Langmuir 水和 Flory 水,根据表 1 中的最佳拟合参数可以计算出各组分水的含量,图 5 举例给出了部分结果。可以看出温度对 Flory 水含量的影响很小,仅在高水分活度区域能观察到细微差异。相同温度下,解吸的 Flory 水(结果未展示)比吸湿的 Flory 水含量略高,也是仅仅体现在高水分区域。温度对吸附平衡水分的影响主要体现为对 Langmuir 吸附水的影响。Langmuir 水的吸附主要发生在低水分区域,由于低水分时吸附焓变更大^[22],温度变化对低水分时的吸附也就更为明显。

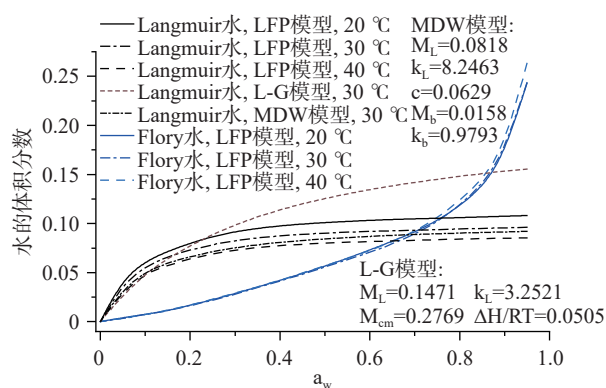


图 5 基于 LFP 模型的吸附水分分解及与其它模型的比较
Fig.5 Water decomposition according to the LFP model and its comparison with other isotherm models

其实,不论是 FF 模型还是 LFP 模型,都可以看作是基于 FH 理论的组合模型。其它形式的等温吸附组合模型在食品研究方面已有应用^[5,16]。这里选用对本实验结果拟合度较高的两种组合模型与 LFP 模型进行比较,部分结果展示于图 5 中。其中,改进的 D'Arcy & Watt(MDW)模型^[35]包括 3 项,见式(12)。第一项采用 Langmuir 吸附等温式描述水分子在强吸附位点上的吸附,第二项采用 Henry 定律描述水分子在弱吸附位点上的吸附,第三项采用 Raoult 定律描述多层吸附。

$$M = \frac{M_L k_L a_w}{1 + k_L a_w} + k_H a_w + \frac{M_b k_b a_w}{1 - k_b a_w} \quad \text{式 (12)}$$

式中, M : 平衡水分含量, M_L 、 k_L : Langmuir 吸附的最大值、吸附平衡常数, k_H : Henry 定律的溶解度常数, M_b 、 k_b : 多层吸附的最大值、平衡常数。

Langmuir-Gaussian(L-G)模型(式(13))是 Liu 等^[36]提出的一个 2 项等温吸附组合模型,第一项采用 Langmuir 方程描述水分子在微孔内及在大孔壁上的吸附,第二项则是假设大孔的有效孔径为高斯分布,基于 Kelvin 定律描述水蒸气在大孔内剩余空间内的凝结。

$$M = \frac{M_L k_L a_w}{1 + k_L a_w} + M_{cm} \operatorname{erf} \left(\frac{\Delta H}{RT \ln(1/a_w)} \right) \quad \text{式 (13)}$$

式中, M_{cm} 为毛细管凝结产生的最大吸附量, erf 为误差函数, ΔH 为吸附焓。

图 5 也给出了 MDW 模型和 L-G 模型对 30 °C 时的预测结果,可以看出,基于 MDW 模型预测的 Langmuir 水略低于基于 LFP 模型预测的, L-G 模型预测的 Langmuir 水则远高于前两者的预测结果,而且在水分活度达到 0.95 时该部分水还没有达到最大值。可见,基于不同的吸附机理假设所预测的 Langmuir 水含量可能存在较大差异。

2.4 基于 LFP 模型的化学势分析

由于 $\Delta\mu/RT = \ln(a_w)$, 结合式(7)可以看出, 吸附导致的水分化学势变化来自两部分: 混合效应和弹性效应。根据表 1 中的参数对这两种效应引起的化学势

变化进行计算, 为便于观察, 图 6 仅展示部分结果。可以看出, 混合化学势始终为负值, 随水分活度增大, 在低水分活度时快速增大, 在高水分活度时增速逐渐减缓。弹性化学势始终为正值, 说明弹性效应的存在不利于水分吸附。随水分活度增大, 弹性化学势逐渐降低, 但在 $a_w > 0.85$ 时下降较快。尽管与混合化学势的绝对值相比弹性化学势要小得多, 但在高 a_w 时由于混合化学势逐渐趋近于 0, 使得弹性化学势的相对贡献就逐渐变大。与 a_w 相比, 温度和吸附历程(吸湿、解吸)的差异对混合化学势的影响相对很小; 与此相反, 对弹性化学势来说, 温度和吸附历程产生的影响更大。

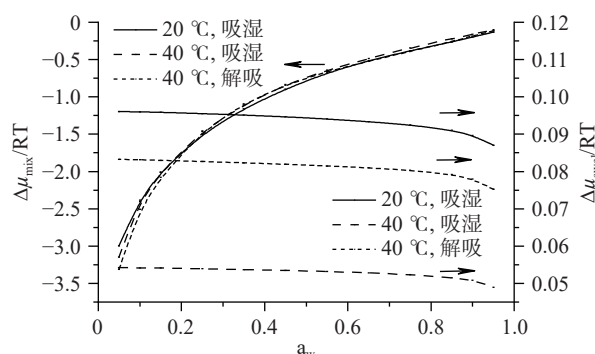


图 6 根据 LFP 模型分析混合效应和弹性效应对水分化学势的贡献

Fig.6 Contributions of mixing and elasticity effects to the chemical potential of water according to the LFP model

3 结论

本文提出一个基于 Flory-Huggins 理论的水分等温吸附组合模型, 以 Langmuir 吸附等温式弥补 Flory-Huggins 方程在低水分活度时的不足, 同时采用橡胶弹性理论的幻影模型考虑弹性对化学势的贡献。通过对小麦粉在 3 个温度下的吸湿及解吸平衡水分的分析表明, 该模型能够较好描述小麦粉的水分等温吸附; 同时, 所得模型参数, 不论是单分子吸附水分含量、FH 相互作用参数还是与剪切模量相关的大分子交联浓度, 其数值范围基本合理, 说明本研究所提出的模型具有一定的合理性。根据该模型预测的单分子层吸附水分含量比 MDW 模型预测的略高, 而温度对吸附平衡水分的影响主要体现为对 Langmuir 吸附水的影响; 混合效应对水分化学势的贡献在大部分低水分区域占主导; 而弹性的贡献为正值, 尽管值不大, 但在高水分区域的相对贡献较大。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 张亚兰, 吕思琪, 张诗洪, 等. 等温水分活度及其对低水分食品中微生物抗热性的影响研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(5): 455-463. [ZHANG Y L, LÜ S Q, ZHANG S Q, et al. Wa-

- ter activity at isothermal temperature and its effect on microbial heat resistance in low-moisture foods[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(5): 455–463.]
- [2] OSTROWSKA-LIGEZA E, JAKUBCZYK E, GORSKA A, et al. The use of moisture sorption isotherms and glass transition temperature to assess the stability of powdered baby formulas[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118: 911–918.
- [3] 李望铭, 马荣琨, 贾庆超, 等. 基于反演法计算不同温度下小麦面团的水分扩散系数[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(11): 111–117. [LI W M, MA R K, JIA Q C, et al. Calculation of moisture diffusivity of wheat dough at different temperatures based on inversion method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(11): 111–117.]
- [4] 程新峰, 留芳芳, 潘玲, 等. 基于结构表征和热力学分析的 2 种菊花粉水分吸附特性研究[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(5): 53–61. [CHENG X F, LIU F F, PAN L, et al. Water adsorption properties of powdered chrysanthemums based on structural characterization and thermodynamic analysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(5): 53–61.]
- [5] ZHAO X, ZHANG H, DUAN R, 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.
- [6] ZHANG H, BAI Y, ZHAO X, 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.
- [7] AL-MUHTASEB A H, MCMINN W A M, MAGEE T R A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review[J]. *Food and Bioprocesses*, 2002, 80: 119–128.
- [8] VRENTAS J S, VRENTAS C M. Sorption in glassy polymers[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 2404–2412.
- [9] KOCHERBITO V, ARGATOV I. A thermodynamic theory of sorption in glassy polymers[J]. *Polymer*, 2021, 233: 124195.
- [10] JIN X, van der SMAN R G M, van MAANEN J F C, et al. Moisture sorption isotherms of broccoli interpreted with the Flory-Huggins free volume theory[J]. *Food Biophysics*, 2014, 9: 1–9.
- [11] van der SMAN R G M. Phase separation, antiplasticization and moisture sorption in ternary systems containing polysaccharides and polyols[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 360–370.
- [12] BENCZEDI D, TPMKA I, ESCHER F. Thermodynamics of amorphous starch-water Systems. 2. concentration fluctuations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 3062–3074.
- [13] 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.
- [14] PARK G S. Transport principles—solution, diffusion and permeation in polymer membranes[M]. BUNGAY P, LONSDALE H, DE PINHO M N, *Synthetic membranes: Science, engineering and applications*. Berlin: Springer, 1986: 57–107.
- [15] YOUNG J H, NELSON G L. Theory of hysteresis between sorption and desorption isotherms in biological materials[J]. *Transaction of the ASAE*, 1967, 10: 260–263.
- [16] 张华, 段瑞谦, 赵学伟, 等. 根据等温吸附模型进行水分状态分析的可行性——以糯米粉的水分解吸为例[J]. *食品科学*, 2018, 39(5): 57–65. [ZHANG H, DUAN R Q, ZHAO X W, et al. Feasibility of characterizing Water states based on isothermal adsorption models: A case study of water desorption of glutinous rice flour[J]. *Food Science*, 2018, 39(5): 57–65.]
- [17] GEDDE U W, HEDENQVIST M S. Chapter 3 Rubber elasticity[M]. GEDDE U W, HEDENQVIST M S. *Fundamental Polymer Science* (2nd Ed.). Berlin: Springer, 2019: 75–112.
- [18] MEINDERS M, OLIVER L. Viscoelastic sorption behavior of starch and gluten[M]. GUTIÉRREZ-LÓPEZ G F, ALAMILA-BELTRÁN L, BUERA M P, et al. *Water stress in biological, chemical, pharmaceutical and food systems*. Berlin: Springer, 2015: 149–159.
- [19] van der SMAN R G M. Effects of viscoelasticity on moisture sorption of maltodextrins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 139: 108481.
- [20] LELIEVRE J. Effects of sugars on the swelling of crosslinked potato starch[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 101(1): 225–232.
- [21] 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: 1487–1495.
- [22] 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.
- [23] 杨毅, 赵学伟, 魏笑笑, 等. 根据 Vrentas-Vrentas 理论模拟小麦粉的水分吸附滞后-模型参数 χ 及 k 表示为 Fermi 函数的形式[J]. *食品科学*, 2024, 45(5): 10–17. [YANG Y, ZHAO X W, WEI X X, et al. Modeling water sorption hysteresis of wheat flour using the Vrentas-Vrentas theory-model parameters χ and k expressed as Fermi-type function[J]. *Food Science*, 2024, 45(5): 10–17.]
- [24] FLORY P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953: 511–514.
- [25] van der SMAN R G M, MEINDERS M B J. Prediction of the state diagram of starch water mixtures using the Flory-Huggins free volume theory[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 429–442.
- [26] 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.
- [27] MANTOVANI F, GRASSI M, COLOMBO I, et al. A combination of vapor sorption and dynamic laser light scattering methods for the determination of the Flory parameter χ and the crosslink density of a powdered polymeric gel[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 167: 63–81.
- [28] KHODABAKHSHIAN R, EMADI B. Determination of the modulus of elasticity in agricultural seeds on the basis of elasticity theory[J]. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2011, 7(3): 367–373.
- [29] STASIAK M, MOLEND A, HORABIK J, et al. Mechanical properties of potato starch modified by moisture content and addition of lubricant[J]. *International Agrophysics*, 2014, 28: 501–509.
- [30] AI-REKABI Z, DAVIES S L, CLIFFORD C A. Nanomechanical properties of potato flakes using atomic force microscopy[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 307: 110646.
- [31] MOLEND A, HORABIK J. Characterization of mechanical properties of particulate solids for storage and handling. Part 1. In mechanical properties of granular agro-materials and food powders for industrial practice[M]. HORABIK J and LASKOWSKI J.

eds. Lublin: Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences. 2005.

[32] DELWICHE S R. Wheat endosperm compressive strength properties as affected by moisture[J]. [Transactions of the ASAE](#), 2000, 43(2): 365–373.

[33] BARRERA G N, MENDEZ-MENDEZ J, ARZATE-VAZQUEZ I, et al. Nano- and micro-mechanical properties of wheat grain by atomic force microscopy (AFM) and nano-indentation (IIT) and their relationship with the mechanical properties evaluated by uniaxial compression test[J]. [Journal of Cereal Science](#), 2019,

90: 102830.

[34] DOMENEK S, BRENDEN L, MOREL M H, et al. Swelling behavior and structural characteristics of wheat gluten polypeptide films[J]. [Biomacromolecules](#), 2004, 5(3): 1002–1008.

[35] D'ARCY R L, WATT I C. Analysis of sorption isotherms of nonhomogeneous sorbents[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1970, 66(1): 1236–1245.

[36] LIU X J, SHI Y F, KALBASSI M A, et al. Water vapor adsorption isotherm expressions based on capillary condensation[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2013, 116: 95–100.