

# 小麦粉中水分子成簇及其在水分扩散中的作用——基于等温吸附的观察

赵学伟<sup>1,2,3,4</sup>, 魏笑笑<sup>1</sup>, 郭 豫<sup>1</sup>, 王宏伟<sup>1,2,3,4</sup>, 张 华<sup>1,2,3,4,\*</sup>

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 中原食品实验室, 河南 郑州 450001;

3. 冷链食品加工与安全控制教育部重点实验室(培育), 河南 郑州 450001;

4. 面制食品国家地方联合工程研究中心(河南), 河南 郑州 450001)

**摘要:** 为研究小麦粉中水分子成簇及其对水分扩散特性的影响, 根据小麦粉在20、30、40 °C条件下的等温吸附、解吸平衡水分, 采用Park模型、Zimm-Lundberg法和Brown法分析小麦粉中水分成簇特性。结果表明, 3种方法均显示在水分活度( $a_w$ )较高时小麦粉中的水分聚集成簇, 不同分析方法得到的成簇临界 $a_w$ 略有差异, 分别在0.70~0.75、0.73~0.79、0.56~0.68之间, 随温度和水分吸附历程而变化; 在 $a_w=0.95$ 时3种方法得到的水分子簇尺寸分别约为3.5、4.5、6.5;  $a_w \geq 0.90$ 时水分子簇的数量变化不大。在 $a_w$ 高于0.62~0.70时扩散系数快速下降; 对热力学因子和自扩散系数的进一步分析结果显示, 在 $a_w \geq 0.70$ 时, 水分子更倾向于与水分子相互作用, 形成水分子簇, 这可能是导致扩散系数降低的主要原因。但在 $a_w \geq 0.90$ 时, 高水分带来的更强的自扩散性抵消了水分子成簇带来的负面影响, 使扩散系数基本维持不变。

**关键词:** 水分子成簇; 水分扩散; 热力学因子; 相互作用; 等温吸附; 小麦粉

## Water Clustering in Wheat Flour and Its Role in Water Diffusion: Observation Based on Sorption Isotherm

ZHAO Xuewei<sup>1,2,3,4</sup>, WEI Xiaoxiao<sup>1</sup>, GUO Yu<sup>1</sup>, WANG Hongwei<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Hua<sup>1,2,3,4,\*</sup>

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

2. Food Laboratory of Zhongyuan, Zhengzhou 450001, China; 3. Key Laboratory of Cold Chain Food Processing and Safety Control, Ministry of Education (Cultivation), Zhengzhou 450001, China;

4. National & Local Jointed Research Center of Cereal-Based Food (Henan), Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** This study was performed in order to investigate water clustering and its contribution to water diffusion in wheat flour. Based on the water adsorption and desorption isotherms of wheat flour at 20, 30 and 40 °C, the water clustering properties were explored using the Park isotherm model, the Zimm-Lundberg method and the Brown method. Consistently, the results of the three methods suggested that water clustering occurred at high water activity ( $a_w$ ) levels, while the critical  $a_w$  for clustering obtained from the three methods were only slightly different, ranging from 0.70 to 0.75, from 0.73 to 0.79 and from 0.56 to 0.68, respectively, which varied with temperature and the water sorption process. The predicted mean cluster size at  $a_w$  of 0.95 was approximately 3.5, 4.5 and 6.5 from the three approaches, respectively. The number of water clusters kept almost unchanged at  $a_w$  not lower than 0.90. Water diffusivity sharply decreased when  $a_w$  was over 0.62~0.70. Furthermore, based on thermodynamic factor and self-diffusivity, it was found that water molecules were more likely to interact with themselves, leading to water clustering, which could be the major contributor to the sharp decrease of water diffusivity. When  $a_w$  was equal to or more than 0.90, the strong self-diffusion capacity brought about by high water content could counteract the negative effect of water clustering, resulting in an almost constant water diffusivity.

**Keywords:** water clustering; water diffusion; thermodynamic factor; interaction; isothermal sorption; wheat flour

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-076

中图分类号: TS201.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2024)24-0009-08

收稿日期: 2024-02-16

基金项目: 国家自然科学基金区域联合基金重点项目(U22A20537); 河南省重点研发专项(231111113200)

第一作者简介: 赵学伟(1969—)(ORCID: 0000-0001-8055-0675), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品加工过程模拟。

E-mail: zhao\_xuewei30@126.com

\*通信作者简介: 张华(1975—)(ORCID: 0000-0003-0564-035X), 男, 教授, 博士, 研究方向为速冻米面食品加工。

E-mail: zhh7510@126.com

引文格式:

赵学伟, 魏笑笑, 郭豫, 等. 小麦粉中水分子成簇及其在水分扩散中的作用: 基于等温吸附的观察[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 9-16. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-076. <http://www.spkx.net.cn>

ZHAO Xuewei, WEI Xiaoxiao, GUO Yu, et al. Water clustering in wheat flour and its role in water diffusion: observation based on sorption isotherm[J]. Food Science, 2024, 45(24): 9-16. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240216-076. <http://www.spkx.net.cn>

水在自然界中广泛存在, 但也是食品中因为常见而常被忽视的成分。与其他液体相比, 水具有一些反常特性, 如较高的比热容、在4℃时密度最大等, 水中存在的氢键是引起这些特性反常的主要原因, 氢键导致水分子聚集成簇<sup>[1]</sup>。水分子成簇对水的物理、化学和物理化学特性都会产生影响<sup>[2]</sup>, 因此, 关于水分子簇的研究在生命科学<sup>[3]</sup>、农学<sup>[4]</sup>、医药<sup>[5]</sup>、材料科学<sup>[6]</sup>等多个领域备受关注。

研究水分子成簇特性的技术手段包括中子散射、X射线散射、介电松弛、核磁共振、分子动力学模拟<sup>[5]</sup>、衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)<sup>[6]</sup>等。由于水分吸附过程本质上是水分子与吸附质分子之间相互作用的过程, 吸附等温线则一定含有吸附质和吸附剂及双方相互作用的信息。基于吸附等温线分析水分子成簇特性的方法包括: 1) 基于Park等温吸附模型的分析<sup>[7]</sup>; 2) 基于Kirkwood-Buff (KB) 溶液理论的Zimm-Lundberg (Z-L) 分析法<sup>[8]</sup>, 该法在食品研究中已有应用<sup>[9-11]</sup>; 3) Brown分析法<sup>[12]</sup>, 主要应用于化工<sup>[13]</sup>、木材<sup>[14]</sup>领域, 在食品研究中的应用较少。

食品中水分的非Fick扩散普遍存在, 通常认为是由于扩散系数随水分含量而变化。关于两者之间的函数关系, 不论是基于经验的指数方程<sup>[15]</sup>或是基于自由体积理论的理论方程<sup>[16]</sup>, 给出的扩散系数皆是随水分含量的增大而单调增大。而前人关于小麦粉<sup>[17]</sup>、杜伦麦粗粉<sup>[18]</sup>、玉米淀粉<sup>[15]</sup>、面包<sup>[19]</sup>等的研究显示, 扩散系数随水分含量升高并非单调增大, 在高水分区域时扩散系数减小, 而自由体积理论难以对此给出合理的解释。关于合成大分子水分吸湿的研究显示, 水分子成簇可以导致扩散系数降低<sup>[20-21]</sup>, 这为揭示扩散系数随水分含量变化的微观机理提供了一个思路。

前人对小麦<sup>[22]</sup>、小麦粉<sup>[23-24]</sup>的吸附平衡水分进行了测定并基于不同的等温吸附模型进行了拟合, 或进一步求得吸附热<sup>[22,24]</sup>。根据等温吸附平衡水分基于Z-L法分析了淀粉<sup>[9]</sup>、面包<sup>[10]</sup>、饼干<sup>[25]</sup>以及小麦蛋白复合材料<sup>[11]</sup>中的水分子成簇。另外, 前人就小麦粉<sup>[17-18]</sup>中水的扩散系数、小麦胚乳<sup>[26]</sup>及淀粉<sup>[27]</sup>的水分自扩散系数、小麦淀粉中水的可动性<sup>[28]</sup>进行了研究, 但缺乏对水分扩散机理的深入分析, 而正确理解水分扩散机理对确定小麦粉的干燥工艺参数以及控制小麦粉储藏过程中的水分吸湿都具有重要的指导意义。

因此, 本研究通过对小麦粉在不同温度下吸湿和解吸平衡水分的分析, 旨在基于不同的理论假设分析小麦粉的

水分子成簇特性, 比较不同理论预测结果的差异; 同时揭示水分子成簇在决定水分扩散特性方面所起的作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

小麦粉购自当地超市。

### 1.2 仪器与设备

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

### 1.3 方法

采用动态水分吸附分析仪在20、30、40℃条件下测定平衡水分含量, 相对湿度 (relative humidity, RH) 设定: 先在0% RH条件下干燥样品, 然后RH从0%以5%的步幅增大到15%, 随后以10%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相对应, 具体参见文献[29]。根据0% RH条件下达到平衡时的样品质量计算干基平衡水分含量, 每个实验重复2次, 取平均值进行分析。

### 1.4 数据处理

采用1stOpt10.0软件的通用全局优化算法进行模型拟合求参数, 采用Origin 10.0软件进行数值求导并作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 基于Park模型的分析

Park模型是一个组合模型, 其认为一部分水与基质表面紧密结合, 用Langmuir方程表示; 一部分水起溶剂作用, 其溶解能力符合Henry定律; 根据Henry定律吸附的水分子又进一步发生成簇反应, 最后推导出式(1):

$$M = \frac{M_L k_L a_w}{1 + k_L a_w} + k_H a_w + k_c a_w^n \quad (1)$$

式中:  $M$ 为平衡水分含量/(kg/kg干物质);  $a_w$ 为水分活度;  $M_L$ 为Langmuir吸附水含量/(kg/kg干物质);  $K_L$ 为Langmuir常数;  $k_H$ 为Henry常数;  $k_c$ 为成簇反应的平衡常数;  $n$ 为平均每个水分子簇中水分子的个数<sup>[7]</sup>。

基于Park模型可以分析出不同状态水分的含量随 $a_w$ 的变化, 还能给出水分子成簇方面的信息。采用该模型对小麦粉的水分吸湿和解吸数据进行拟合, 结果如图1、2所示, 最佳拟合参数见表1。在 $a_w > 0.1$ 时单分子层吸附水分含量基本不再增加。解吸过程中单分子层水分含量明显

高于吸湿过程的, 温度升高导致单分子层水分含量有所减少。吸湿时,  $a_w$  达到约0.7时开始出现成簇水分子, 而解吸时这一临界 $a_w$ 约为0.75; 而后, 成簇水分含量随 $a_w$ 增大而快速增多, 在 $a_w=0.95$ 时其含量与Henry水分含量基本相当。 $n$ 值为每簇中水分子的数量, 小麦粉的 $n$ 值与糯米粉的<sup>[30]</sup>接近。温度对 $n$ 值影响的规律性不强, 解吸过程中的 $n$ 值略大。

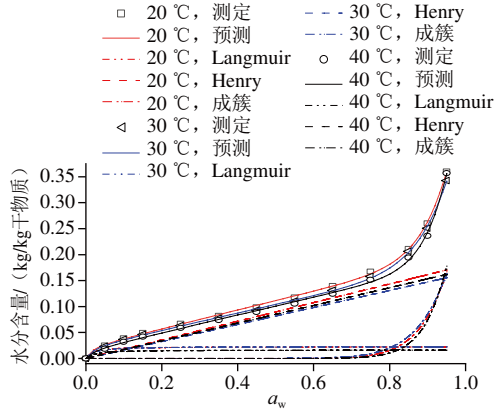


图1 小麦粉的等温吸湿数据及其基于Park模型的拟合和水分解

Fig. 1 Water adsorption isotherm data of wheat flour and its fitting to the Park model

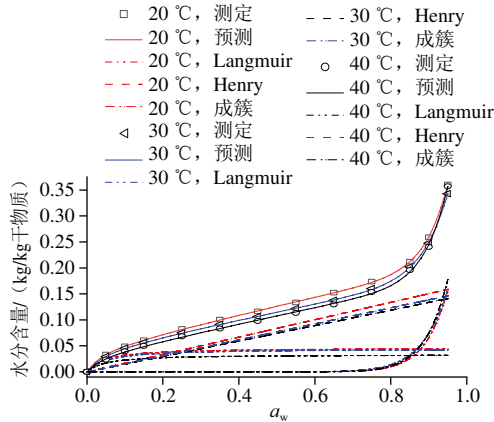


图2 小麦粉的等温解吸数据及其基于Park模型的拟合和水分解

Fig. 2 Water desorption isotherm data of wheat flour and its fitting to the Park model

表1 小麦粉水分等温吸湿和解吸的Park模型参数值

Table 1 Parameter values in the Park models for water adsorption and desorption of wheat flour

条件	$M_L \times 10$	$k_L$	$k_H$	$k_c$	$n$	$R^2$
20 °C, 吸湿	0.223 1	74.088 8	0.179 4	0.339 6	13.822 3	0.999 6
20 °C, 解吸	0.462 1	23.089 4	0.167 1	0.363 9	16.366 5	0.999 9
30 °C, 吸湿	0.230 3	50.281 3	0.163 8	0.304 6	12.155 5	0.999 5
30 °C, 解吸	0.444 6	20.289 6	0.148 5	0.330 9	14.303 7	0.999 9
40 °C, 吸湿	0.162 8	49.883 6	0.170 4	0.418 0	16.653 1	0.999 0
40 °C, 解吸	0.333 2	21.553 4	0.154 1	0.409 6	16.258 8	0.999 5

## 2.2 Z-L分析

根据KB溶液理论, 其核心概念KB积分 $G_{ij}$ 为径向分布函数 $g_{ij}$ 的空间积分 $= \int_0^\infty (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr$ , 是对溶液中分子 $i$ 、 $j$ 之间亲和力的定量表示<sup>[31]</sup>。对于溶剂(1) + 高

子(2)的二元体系, Zimm和Lundberg<sup>[8]</sup>推导出 $G_{11}$ 的近似解如式(2)所示:

$$G_{11} \approx -v_1 \phi_2 \left( \frac{\partial \frac{a_1}{\phi_1}}{\partial a_1} \right)_{P,T} - v_1 \quad (2)$$

式中:  $a_1$ 、 $v_1$ 分别为组分1的水分活度、偏摩尔体积/ $(\text{m}^3/\text{mol})$ ;  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 分别为组分1和2的体积分数;  $P$ 为压力/Pa;  $T$ 为温度/K。

Zimm和Lundberg<sup>[8]</sup>引入成簇函数这一概念, 根据式(2), 对于水+高分子体系中水分子-水分子的成簇函数 $G_{ww}/v_w$ 如式(3)所示:

$$\frac{G_{ww}}{v_w} = - (1 - \phi_w) \left( \frac{\partial \frac{a_w}{\phi_w}}{\partial a_w} \right)_{P,T} - 1 \quad (3)$$

式中:  $\phi_w$ 为水分体积分数。

则 $\frac{\phi_w G_{ww}}{v_w} + 1$ 为一个分子簇内水分子的数量, 称为平均分子簇尺寸(mean cluster size, MCS)。如果采用Park模型表示 $a_w$ 与 $M$ 之间的关系, 同时考虑到

$\frac{M}{\rho_w}$ , 结合式(3)可以得到此时的MCS表示式(式(4))<sup>[15]</sup>:

$$\text{MCS}_p = \frac{\rho^2}{M^3 (1 + \frac{\rho}{M})^2} \left[ \frac{M_L k_L a_w}{(1 + k_L a_w)^2} + k_H a_w + k_c n a_w^n \right] \quad (4)$$

式中:  $\rho = \rho_w / \rho_s$ 。其中 $\rho_s$ 为干物质的密度,  $\rho_s = 1500 \text{ kg/m}^3$ <sup>[29]</sup>;  $\rho_w$ 为被吸附水的密度, 与水分含量有关。

本研究根据前人测得的小麦粉中吸附水密度随水分含量变化的数据<sup>[32]</sup>, 采用Peleg-Fermi模型拟合, 结果如式(5) ( $R^2=0.968$ )所示。如此可以计算出 $\rho$ 。将式(4)与式(5)结合, 在忽略温度对 $\rho_s$ 和 $\rho_w$ 影响的条件下采用表1中的Park模型参数计算 $\text{MCS}_p$ 的值, 结果见图3。

$$\rho_w = \frac{0.528}{1 + \exp \frac{M - 0.115}{0.019}} + 0.967 \quad (5)$$

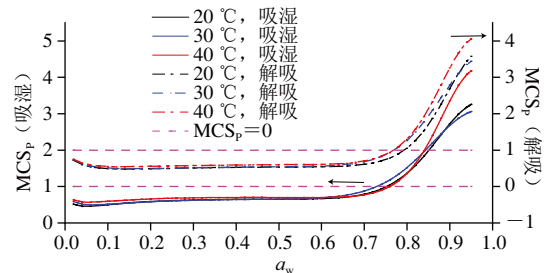


图3 小麦粉的 $\text{MCS}_p$ 随 $a_w$ 的变化

Fig. 3  $\text{MCS}_p$  of wheat flour as a function of  $a_w$

如图3所示,  $\text{MCS}_p$ 在 $a_w$ 较低时基本维持不变, 且小于1; 20、30、40 °C吸湿过程中与 $\text{MCS}=1$ 对应的临界



$a_w$ 分别为0.76、0.73、0.76,解吸过程中该临界值略高,分别为0.79、0.77、0.77。在 $a_w$ 高于该临界值时,随 $a_w$ 增大MCS快速增大,MCS大于1意味着水分子之间发生了成簇反应。本研究中小麦粉的水分子成簇临界 $a_w$ 与面包(0.75)<sup>[10]</sup>以及Hylon7淀粉+蔗糖混合物(0.7)<sup>[9]</sup>的基本相当,而高于小麦醇溶蛋白(0.65)<sup>[11]</sup>、绿豆胚轴(0.51)和子叶(0.57)<sup>[4]</sup>的。基于Z-L分析法预测的成簇临界 $a_w$ 比根据Park等温吸附模型预测的结果略高。

表征水分子成簇特性的另一个重要物理量是簇的大小。由图3可知,吸湿过程中在 $a_w$ 达到0.95时小麦粉中MCS约为3,该结果与上述报道中的MCS(2~4)<sup>[9-11]</sup>基本相当;总体来说,吸湿的MCS比解吸的略大。Z-L法预测的MCS比Park等温吸附模型预测的 $n$ 值(表1)要低得多,关于这一点,将在后面讨论。对于纯水,温度升高导致MCS减小<sup>[2]</sup>;而本研究显示,对于小麦粉,温度升高使MCS略有增加。关于温度对MCS的影响,前人的研究没有一致的结论,高温升高导致挤压马铃薯淀粉<sup>[33]</sup>的MCS增大,而使胶原蛋白<sup>[34]</sup>的MCS减小,对木材<sup>[35]</sup>的影响很小。式(3)中括号项为 $a_w$ 与水分体积分数的比值再对 $a_w$ 求导,这会使得平衡水分含量的测定误差被放大;另外,在计算MCS时通常要借助于某个等温模型以求出该项,这时等温模型能否完好拟合实验数据就显得尤为关键。这些因素可能是不同研究间结论不一致的主要原因。

由于 $\frac{\varphi_w G_{ww}}{v_w} + 1$ 为一个分子簇中水分子的个数,则 $\frac{M}{\frac{\varphi_w G_{ww}}{v_w} + 1}$ 可体现一个体系中水分子簇的相对数量<sup>[36]</sup>,将该值对平衡水分含量 $M$ 作图,如图4所示,通过该图可以对水分子成簇过程作深入分析。在 $\frac{\varphi_w G_{ww}}{v_w} = 0$ 也就是

MCS=1时,  $\frac{M}{\frac{\varphi_w G_{ww}}{v_w} + 1} = M$ ,即图4中斜率为1的虚线。

该虚线与其他曲线交点的横坐标即开始成簇时的临界水分含量;交点以后的曲线部分,开始时其斜率为负值,且随水分含量升高斜率的绝对值逐渐减小,在水分含量大于某个临界值(在0.22~0.25之间,解吸较吸湿临界值略高,对应的 $a_w$ 在0.85~0.9之间)时斜率几乎为零。斜率为零表示尽管水分含量升高但水分子簇数量不变,这就意味着新吸附的分子仅融入已有的水分子簇,体现为水分子簇尺寸增大。斜率为负值则意味着新吸附的水分子不是形成新的水分子簇,而是将已有的水分子簇连接在一起,导致水分子簇数量减少。如果斜率为-1,可以理解为新吸附的一个水分子将两个已存在的水分子簇连接融合为一个水分子簇,水分子簇的数量减少数为1,体

现在图4上就是曲线的斜率为-1。图4中成簇后曲线的开始部分的斜率小于-1,说明每吸附一个水分导致更多的水分子簇融合。随吸附水分含量升高,这种参与融合的水分子簇数量逐渐减少,在较高水分含量时不再发生水分子簇融合。

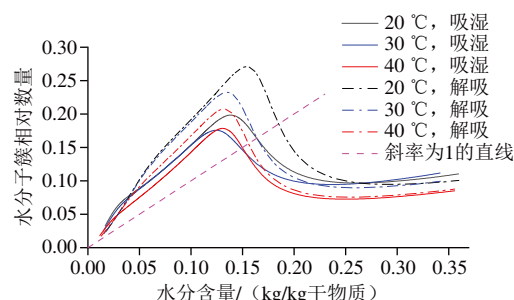


图4 小麦粉中水分子簇相对数量随水分含量的变化

Fig. 4 Relative number of water clusters in wheat flour as a function of water content

### 2.3 Brown分析

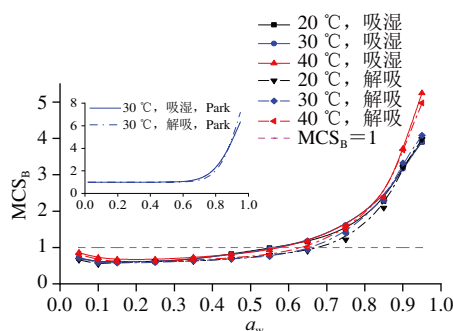
Brown<sup>[12]</sup>提出一个不同的水分子成簇分析方法,该方法综合了传统的Flory-Huggins溶液理论和Z-L成簇理论。根据Brown分析法,所有被吸附的水分子包括两类:随机混合的水分子、以分子簇形式存在的水分子,吸附水分的体积分数 $\varphi_w$ 与 $a_w$ 之间存在如式(6)所示的关系:

$$\frac{1}{\varphi_w} = \frac{k_1}{a_w} - k_2 \quad (6)$$

式(6)在 $k_2=0$ 时即为Henry定律, $k_2$ 为负值时发生Langmuir吸附, $k_2$ 为正值时发生成簇<sup>[12]</sup>,则 $k_2=0$ 时对应的水分含量即为水分子开始成簇时的临界水分含量。由式(6)可得 $a_w/\varphi_w = k_1 - k_2 a_w$ ,则式(3)中括号里的微分项等于 $-k_2$ ,这时MCS表示为式(7):

$$MCS_B = 1 + k_2 \varphi_w - k_2 \varphi_w^2 \quad (7)$$

可以看出,对于Brown分析法来说,如何确定 $k_2$ 成为计算MCS<sub>B</sub>的关键。对于有些体系,式(6)中 $k_1$ 和 $k_2$ 是常数<sup>[12]</sup>,根据式(6),以 $1/\varphi_w$ 对 $1/a_w$ 作图,所得直线在 $1/\varphi_w$ 轴上的截距即为 $k_2$ ;如果以 $1/\varphi_w$ 对 $1/a_w$ 作图不是直线,有研究提出仅在高水分区域采用该法求 $k_2$ <sup>[37]</sup>。对于小麦粉, $1/\varphi_w$ 对 $1/a_w$ 在整个 $a_w$ 范围内也不是一条直线,这里将 $k_1$ 、 $k_2$ 看作是随 $\varphi_w$ 而变化的,采用如下方法求 $k_2$ :由于 $k_1$ 为 $1/\varphi_w$ 对 $1/a_w$ 作图所得曲线的斜率,根据等温吸附实验数据可以求出 $1/\varphi_w$ 与 $1/a_w$ 的对应值,然后利用Origin软件中的数值微分功能求出不同 $\varphi_w$ 时 $d(1/\varphi_w)/d(1/a_w)$ 的值,即 $k_1$ ;再由式(6)求出各 $k_2 = (k_1/a_w - 1/\varphi_w)$ 的值,由于 $\varphi_w$ 与 $a_w$ 的对应关系是已知的,最后采用式(7)计算出不同 $a_w$ 时的MCS<sub>B</sub>,结果见图5,其中插图为根据Park模型计算的MCS质量加权平均值。

图5  $MCS_B$ 随 $a_w$ 的变化Fig. 5  $MCS_B$  as a function of water activity

如图5所示, 20、30 °C和40 °C吸湿时, 水分子开始成簇的临界 $a_w$ 分别为0.562、0.571和0.583, 解吸时分别为0.683、0.665和0.644。可见, Brown法预测的临界 $a_w$ 比Z-L法和Park模型预测的都要低。与Z-L分析法的结果相似, 温度对 $MCS_B$ 的影响较小, 且吸湿过程中的 $MCS_B$ 略大, 前人关于木材的研究<sup>[38]</sup>也有类似结论。

关于水分子簇大小, Brown法的预测值略高于Z-L法的, Park等温吸附模型的预测值是Brown法和Z-L法的3~5倍之多。前人关于亚麻纤维<sup>[14]</sup>和有机高分子膜<sup>[13]</sup>的研究也都发现不同方法的预测结果不一致。尽管MCS对所选用的等温吸附模型比较敏感<sup>[14]</sup>, 但不应造成如此大的差异。故认为, 不同的模型假设前提可能是导致预测结果差异的主要原因。Z-L理论认为在 $a_w$ 高于某临界值时所有的水分子聚集成簇; 与此不同, Park等温吸附模型认为仅有部分水发生簇反应, 还有一部分以Langmuir水和Henry水的形式存在。假设Park模型中的Langmuir水和Henry水的MCS均为1, 并认为总水分的簇尺寸为各种水的簇尺寸的质量加权平均, 计算出Park模型中总水分的MCS随 $a_w$ 的变化(图5插图), 如此计算出的MCS减少超过50%, 但仍高于Brown法及Z-L法的预测值。

采用ATR-FTIR法的测定结果显示一些玻璃态高分子中多数水分子是以成簇的形式存在, 而根据Z-L模型进行分析时则是单个水分子<sup>[6]</sup>。Gouanvé等<sup>[14]</sup>也指出, 由Z-L法确定的水分子簇平均尺寸可能只是一个近似值。X射线衍射和中子散射<sup>[5]</sup>、ATR-FTIR<sup>[6]</sup>均可用于研究水分子成簇, 上述基于不同方法的预测结果有待于利用这些技术进一步验证。

## 2.4 分子成簇在水分扩散中的作用

如果将小麦粉颗粒视为圆球, 铺展压梯度作为吸附水的传质动力, 根据Fick第一扩散定律, 水分子在半径 $r$ 处的扩散速率为 $u = -\frac{d\pi}{dr} \times \frac{1}{f}$ , 其中,  $f$ 为摩擦阻力系数<sup>[39]</sup>。体系中水的质量浓度为 $\rho_s M$ , 其中 $\rho_s$ 为干物质密度, 根据质量通量 $J = \rho_s M \times u$ 则有式(8):

$$J = -\frac{\rho_s M}{f} \times \frac{d\pi}{dr} \quad (8)$$

在等温条件下, 铺展压 $\pi$ 与 $a_w$ 之间存在关系式:  $d\pi = \sigma RT d \ln a_w$ , 其中,  $\sigma$ 为水的表面浓度,  $R$ 为气体常数,  $T$ 为绝对温度<sup>[40]</sup>。考虑到 $\sigma = \frac{M}{M_w A_0}$  (其中,  $M_w$ 为水的分子质量,  $A_0$ 为固体基质的单位吸附面积), 则有式(9)。将式(9)带入式(8)并进一步转换得式(10):

$$d\pi = \frac{MRT}{M_w A_0} d \ln a_w \quad (9)$$

$$J = -\frac{\rho_s M^2 RT}{f M_w A_0 a_w} \times \frac{da_w}{dM} \times \frac{dM}{dr} \quad (10)$$

另一方面, 水分传递的质量通量也可采用水分浓度梯度的形式表示, 根据Fick定律有式(11), 其中 $D$ 为与水分含量有关的扩散系数, 比较式(10)与式(11)得式(12):

$$J = -D \rho_s \frac{dM}{dr} \quad (11)$$

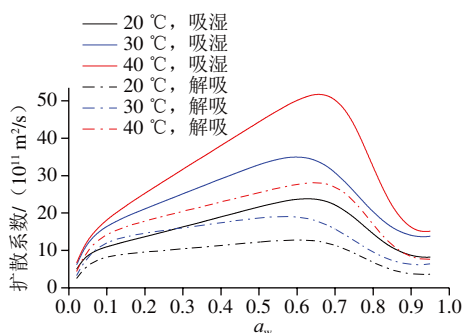
$$D = \frac{RT}{f M_w A_0} \times \frac{M^2}{a_w} \times \frac{da_w}{dM} \quad (12)$$

式(12)中的 $da_w/dM$ 可由水分等温吸附方程求出。BET法是估算 $A_0$ 的常用方法, 先采用BET方程 $M = \frac{M_0 k_B a_w}{(1-a_w)(1-a_w+k_B a_w)}$ , 在 $a_w < 0.45$ 范围内根据小麦粉等温吸附数据回归求出单分子层水分含量 $M_0$ , 取水分子的截面积为 $10.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , 然后由求出 $A_0 = 3540 M_0$ <sup>[41]</sup>。在20、30、40 °C吸湿条件下 $A_0$ 分别为 $2.1341 \times 10^5$ 、 $2.0144 \times 10^5$ 、 $2.0043 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ , 解吸条件下分别为 $2.5124 \times 10^5$ 、 $2.2946 \times 10^5$ 、 $2.1548 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。阻力系数由Skaar和Babiak<sup>[42]</sup>提出的式(13)计算:

$$f = \frac{\mu_w}{\delta} \exp \frac{E_D - E_\mu}{RT} \quad (13)$$

式中:  $\delta$ 为被吸附水分子的平均间距, 取 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ <sup>[43]</sup>;  $\mu_w$ 为自由水的黏度, 20、30、40 °C时分别为1.004 2、0.801 2、0.653 2  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ <sup>[44]</sup>;  $E_\mu$ 为温度对水黏度影响的活化能, 根据上述不同温度条件下的黏度, 由Arrhenius方程回归求出,  $E_\mu = 13.413 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_D$ 为温度对扩散系数影响的活化能, 为 $0.5 E_H$ <sup>[43]</sup>,  $E_H$ 为单分子层水分的吸附活化能, 利用前述BET方程回归求出的 $k_B$ , 由Arrhenius方程求出 $E_H$ , 吸湿时 $E_H = 11.557 \text{ kJ/mol}$ , 解吸时 $E_H = 8.372 \text{ kJ/mol}$ 。

根据Park模型计算式(12)中的 $da_w/dM$ 项。最后即可由式(12)计算出 $D$ 值, 结果见图6。

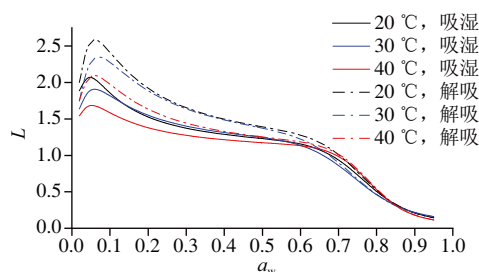
图6 小麦粉的水分扩散系数随 $a_w$ 的变化Fig. 6 Water diffusivity of wheat flour as a function of  $a_w$ 

在低 $a_w$ 范围内扩散系数随 $a_w$ 的增大而增大；当 $a_w$ 大于某个临界值（吸湿条件下为0.63~0.70；解吸条件下为0.62~0.69）时扩散系数随 $a_w$ 的进一步增大而快速降低；在 $a_w \geq 0.9$ 时，扩散系数的变化比较平缓。前人采用动态水分吸附分析仪测得杜伦麦粗粉的水分扩散系数（ $2 \times 10^{-12} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ）<sup>[18]</sup>，与本研究的结果在同一范围内，小麦粉的明显较小（ $0.1 \times 10^{-15} \sim 10 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ）<sup>[17]</sup>，但都存在一个扩散系数随 $a_w$ 降低的阶段。低 $a_w$ 时扩散系数很小，主要归因于此时吸附的为结合水；Henry水含量增多导致扩散系数逐渐增大；而对于扩散系数随水分含量升高而降低这一现象，不论是塑化效应还自由体积理论<sup>[16]</sup>都无法给予解释。前面的分析显示，高 $a_w$ 时小麦粉中的水分子聚集成簇，根据Stokes-Einstein方程可以粗略推断出，水分子成簇时由于扩散粒子直径的增大而导致扩散系数减小，高分子领域也有类似的研究结论<sup>[20,24]</sup>。扩散系数开始降低时的 $a_w$ 临界值介于Z-L法与Brown法预测的水分子成簇 $a_w$ 临界值之间，也说明了这一点。

对于一个以化学势差为传质动力的二元体系，根据Fick扩散定律确定的扩散系数为互扩散系数，可以表示为自扩散系数（ $D'$ ）与热力学因子（ $L$ ）的乘积，如式（14）所示<sup>[45]</sup>。 $L$ 的表达式见式（15），其体现的是大分子-水分子之间热力学作用的强弱。采用Park模型计算式（15）中的微分项，小麦粉 $L$ 的计算结果见图7。

$$D = D' L \quad (14)$$

$$L \equiv \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial \ln M} \right)_{T,P} = \frac{M}{a_w} \times \frac{da_w}{dM} \quad (15)$$

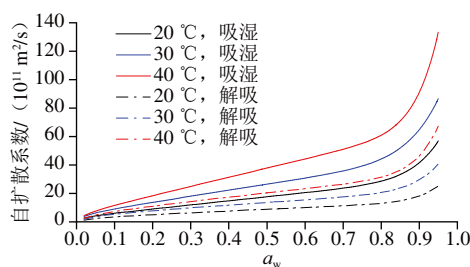
图7 小麦粉 $L$ 随 $a_w$ 的变化Fig. 7 Thermodynamic factor  $L$  of wheat flour as a function of  $a_w$ 

Doghieri等<sup>[45]</sup>的研究指出，对于碳氢大分子物质的水蒸气吸附，如果大分子-水分子之间的相互作用在热力学上不利的，则 $L$ 小于1，反之则大于1。由图7可知，在 $a_w \geq 0.70$ 时小麦粉中的大分子与水之间的相互作用在热力学上是不利的，意味着水分子更倾向于与水分子之间相互作用，从而导致前述的水分子成簇。

自扩散是指不存在化学势梯度，仅由于布朗运动导致的扩散。将式（12）和式（14）带入式（15）可到自扩散系数 $D'$ 的表达式（式（16））：

$$D' = \frac{RTM}{fM_w A_0} \quad (16)$$

如图8所示，在 $a_w$ 小于某个临界值时，自扩散系数随 $a_w$ 的增大缓慢且接近线性增大；该临界值在0.8~0.85之间，随温度升高而减小，解吸条件下比吸湿条件下的自扩散系数略大。小麦胚乳22 °C吸湿过程中水分的自扩散系数从 $a_w = 0.86$ 时的 $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 几乎线性增大到 $a_w = 0.98$ 时的 $15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>[26]</sup>，自扩散系数的数值范围也与本研究结果较为接近；也有研究显示 $a_w = 0.90$ 时淀粉粒内水的自扩散系数为 $7.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>[27]</sup>。理论上，通常将自扩散系数增加解释为大分子在吸水后发生膨胀和/或塑化的结果<sup>[28]</sup>。小麦粉在吸湿以后可能发生膨胀<sup>[46]</sup>；根据前人关于小麦粉不同水分含量时的玻璃化转变温度研究结果<sup>[29]</sup>，推断出在 $a_w$ 高于0.8~0.85时（随温度而异）会发生玻璃化转变，导致小麦粉中的自由体积增大，这时塑化和膨胀效应的叠加导致自扩散系数的快速增大。

图8 小麦粉的自扩散系数随 $a_w$ 的变化Fig. 8 Self-diffusivity of wheat flour as a function of  $a_w$ 

式（14）表明水分扩散行为是 $D'$ 和 $L$ 的 $a_w$ 依赖性相互竞争的综合结果。尽管自扩散系数随 $a_w$ 的增大而增大，但在 $a_w \geq 0.65$ 时扩散系数显著降低（图6），说明这时热力学的非理想性导致的水分子成簇已经抵消了水分的膨胀和塑化作用，最终导致水分在小麦粉中的扩散速度降低。而在 $a_w$ 高于0.8~0.85时，尽管水分子簇尺寸增大（图3、5）但并未导致扩散系数的进一步降低（图6），说明这时水分含量增高所引起的膨胀、塑化效应成为决定扩散系数的主导性因素。



### 3 结 论

通过对小麦粉吸湿和解吸平衡水分的分析得出如下结论：1) 在 $a_w$ 高于某个临界值时，小麦粉中的水分子将聚集成簇，尽管不同模型预测的临界 $a_w$ 和水分子簇大小存在一定的差异。Z-L法预测的临界 $a_w$  (0.73~0.79) 最高，Park模型预测的临界 $a_w$  (0.70~0.75) 居中，Brown法预测的临界 $a_w$  (0.56~0.68) 最低。2) 在本研究范围内，温度对成簇临界 $a_w$ 和水分子簇尺寸的影响不大；解吸过程中的临界 $a_w$ 略高，水分子簇尺寸略大。3) 水分子成簇可能是导致小麦的水分扩散系数在 $a_w$ 较高 (0.62~0.70，随温度及吸附方向略有变化) 时快速降低的主要原因，但扩散系数的变化趋势并不完全取决于水分子成簇，在 $a_w$ 高于约0.90时新吸附的水分子皆用于增大水分子簇尺寸，但由于高水分带来的强自扩散性，水分扩散系数并没有持续降低。

### 参考文献：

- ANDERSSON M P. The shape of water: how cluster formation provides a unifying explanation of water's anomalous properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 383: 122169. DOI:10.1016/j.molliq.2023.122169.
- GONCHARU V V. Water cluster[M]//GONCHARUK V V. *Drinking water: physics, chemistry and biology*. New York: Springer, 2014, 53-103. DOI:10.1007/978-3-319-04334-0\_3.
- OLENIKOVA A, SMOLIN N, BROVCHENKO I. Influence of water clustering on the dynamics of hydration water at the surface of a lysozyme[J]. *Biophysical Journal*, 2007, 93(9): 2986-3000. DOI:10.1529/biophysj.107.108753.
- SUN W Q, LIANG Y H, HUANG S Z, et al. Biopolymer volume change and water clustering function of primed *Vigna Radiata* seeds[J]. *Seed Science Research*, 2003, 13(4): 287-302. DOI:10.1079/ssr2003146.
- AUTHELIN J, MACKENZIE A P, RASMUSSEN D H, et al. Water clusters in amorphous pharmaceuticals[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 103(9): 2663-2672. DOI:10.1002/jps.24009.
- DAVIS E M, ELABD Y A. Water clustering in glassy polymers[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(36): 10629-10640. DOI:10.1021/jp405388d.
- PARK G S. Transport principles: solution, diffusion and permeation in polymer membranes[M]//BUNGAY P M, LONSDALE H K, PINHO M N. *Synthetic membranes: science, engineering and applications*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986: 57-107. DOI:10.1007/978-94-009-4712-2\_3.
- ZIMM B H, LUNDBERG J L. Sorption of vapors by high polymers[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1956, 60(4): 425-428. DOI:10.1021/j150538a010.
- CARRILLO P J, GILBERT S G, DAUN H. Starch/solute interaction in water sorption as affected by pretreatment[J]. *Journal of Food Science*, 1988, 53(4): 1199-1203. DOI:10.1111/j.1365-2621.1988.tb13561.x.
- AVITAL Y, MANNHEIM C H, MILTZ J. Effect of carbon dioxide atmosphere on staling and water relations in bread[J]. *Journal of Food Science*, 1990, 55(2): 413-416. DOI:10.1111/j.1365-2621.1990.tb06776.x.
- HERNÁNDEZ-MUÑOZ P, KANAVOURAS A, NG P K W, et al. Development and characterization of biodegradable films made from wheat gluten protein fractions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(26): 7647-7654. DOI:10.1021/jf034646x.
- BROWN G L. Clustering of water in polymers[M]//ROWLAND S P. *ACS symposium series*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1980: 441-450. DOI:10.1021/bk-1980-0127.ch026.
- CHU L Q, MAO H Q, KNOLL W. *In situ* characterization of moisture sorption/desorption in thin polymer films using optical waveguide spectroscopy[J]. *Polymer*, 2006, 47(21): 7406-7413. DOI:10.1016/j.polymer.2006.08.031.
- GOUANVÉ F, MARAIS S, BESSADOK A, et al. Study of water sorption in modified flax fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6): 4281-4289. DOI:10.1002/app.23661.
- MAROUSIS S N, KARATHANOS V T, SARAVACOS G D. Effect of physical structure of starch materials on water diffusivity[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1991, 15(3): 183-195. DOI:10.1111/j.1745-4549.1991.tb00165.x.
- VRENTAS J S, DUDA J L. Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1977, 15(3): 403-416. DOI:10.1002/pol.1977.180150302.
- ROMAN-GUTIERREZ A D, MABILLE F, GUILBERT S, et al. Contribution of specific flour components to water vapor adsorption properties of wheat flours[J]. *Cereal Chemistry*, 2003, 80(5): 558-563. DOI:10.1094/CHEM.2003.80.5.558.
- MURRIETA-PAZOS I, GALET L, PATRY S, et al. Evolution of particle structure during water sorption observed on different size fractions of durum wheat semolina[J]. *Powder Technology*, 2014, 255: 66-73. DOI:10.1016/j.powtec.2013.10.049.
- BESBES E, JURY V, MONTEAU J Y, et al. Water vapor transport properties during staling of bread crumb and crust as affected by heating rate[J]. *Food Research International*, 2013, 50(1): 10-19. DOI:10.1016/j.foodres.2012.09.041.
- BARRIE J A, PLATT B. The diffusion and clustering of water vapour in polymers[J]. *Polymer*, 1963, 4: 303-313. DOI:10.1016/0032-3861(63)90038-7.
- ZHOU D W, CHOI P. Molecular dynamics study of water diffusivity at low concentrations in non-swollen and swollen polyurethanes[J]. *Polymer*, 2012, 53(15): 3253-3260. DOI:10.1016/j.polymer.2012.04.056.
- LI X J, CAO Z Y, WEI Z Y, et al. Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2011, 47(1): 39-47. DOI:10.1016/j.jspr.2010.10.001.
- 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.
- MARTÍN-SANTOS J, VIOQUE M, GÓMEZ R. Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2012, 47(7): 1487-1495. DOI:10.1111/j.1365-2621.2012.02996.x.
- HELEN H J, GILBERT S G. Moisture sorption of dry bakery products by inverse gas chromatography[J]. *Journal of Food Science*, 1985, 50(2): 454-458. DOI:10.1111/j.1365-2621.1985.tb13426.x.
- CALLAGHAN P T, JOLLEY K W, LELIEVRE J. Diffusion of water in the endosperm tissue of wheat grains as studied by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance[J]. *Biophysical Journal*, 1979, 28(1): 133-141. DOI:10.1016/S0006-3495(79)85164-4.

- [27] TOPGAARD D, SÖDERMAN O. Self-diffusion in two- and three-dimensional powders of anisotropic domains: an NMR study of the diffusion of water in cellulose and starch[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(46): 11887-11892. DOI:10.1021/jp020130p.
- [28] CHOI S G, KERR W L. <sup>1</sup>H NMR studies of molecular mobility in wheat starch[J]. *Food Research International*, 2003, 36(4): 341-348. DOI:10.1016/S0963-9969(02)00225-9.
- [29] 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  $\chi$  及  $k$  表示为 Fermi 函数的形式[J]. *食品科学*, 2024, 45(5): 10-17. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230821-151.
- [30] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201805009.
- [31] KRÜGER P, SCHNELL S K, BEDEAUX D, et al. Kirkwood-buff integrals for finite volumes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(2): 235-238. DOI:10.1021/jz301992u.
- [32] GUR-ARIEH C, NELSON A I, STEINBERG M P. Studies on the density of water adsorbed on low-protein fraction of flour[J]. *Journal of Food Science*, 1967, 32(4): 442-445. DOI:10.1111/j.1365-2621.1967.tb09706.x.
- [33] BENCZÉDI D, TOMKA I, ESCHER F. Thermodynamics of amorphous starch-water systems. 1. volume fluctuations[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 3055-3061. DOI:10.1021/ma970143e.
- [34] COELHO U, MILTZ J, GILBERT S G. Water binding on collagen by inverse phase gas chromatography: thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*, 1979, 12(2): 284-287. DOI:10.1021/ma60068a024.
- [35] RAWAT S P S, KHALI D P. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, 36(4): 665-671. DOI:10.1002/(SICI)1099-0488(199803)36:4<665:AID-POLB12>3.0.CO;2-D.
- [36] STARKWEATHER H W Jr. Some aspects of water clusters in polymers[J]. *Macromolecules*, 1975, 8(4): 476-479. DOI:10.1021/ma60046a020.
- [37] JACOBS P M, JONES F R. Diffusion of moisture into two-phase polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(5): 2471-2475. DOI:10.1007/BF00638044.
- [38] HARTLEY I D, AVRAMIDIS S. Analysis of the wood sorption isotherm using clustering theory[J]. *Holzforschung*, 1993, 47(2): 163-167. DOI:10.1515/hfsg.1993.47.2.163.
- [39] BABBITT J D. On the diffusion of adsorbed gases through solids[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1951, 29(5): 437-446. DOI:10.1139/p51-046.
- [40] SMITH J M, VAN NESS H C, ABBOTT M M, et al. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*[M]. New York: McGraw-Hill Education, 2018.
- [41] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201707015.
- [42] SKAAR C, BABIAK M. A model for bound-water transport in wood[J]. *Wood Science and Technology*, 1982, 16(2): 123-138. DOI:10.1007/BF00351098.
- [43] AGUERRE R J, SUAREZ C. Diffusion of bound water in starchy materials: application to drying[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64(3): 389-395. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2003.11.007.
- [44] 李云飞, 葛克山. *食品工程原理*[M]. 4版. 北京: 中国农业大学出版社, 2018.
- [45] DOGHERI F, GIACINTI M, NICOLINI L, et al. Sorption and diffusion of *n*-alkanes and alcohols in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)[M]// PINNAU I, FREEMAN B D. *ACS symposium series*. Washington, DC: American Chemical Society, 1999: 38-55. DOI:10.1021/bk-1999-0733.ch003.
- [46] HASEGAWA A, OGAWA T, ADACHI S. Dilatometric measurement of the partial molar volume of water sorbed to durum wheat flour[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2013, 77(7): 1565-1568. DOI:10.1271/bbb.130273.