

水分对枣粉中糖类非晶体系玻璃化转变及结构稳定性的影响机制——基于葡萄糖模型的分子动力学模拟

胡诗雨¹, 王苏情¹, 南文光^{1*}, 陈芹芹², 毕金峰²

(1. 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 211816)

(2. 中国农业科学院农产品加工研究所, 农业农村部农产品加工重点实验室, 北京 100193)

摘要: 枣粉在喷雾干燥及贮藏过程中易发生吸湿结块与粘连, 严重影响产品品质及货架期稳定性, 其稳定性与糖类非晶体系的玻璃化转变行为密切相关。为揭示水分诱导糖类非晶基质结构失稳的分子机制, 并为理解枣粉等高糖食品体系吸湿稳定性提供理论参考, 以非晶态葡萄糖为模型体系, 采用分子动力学方法研究不同含水量对体系玻璃化转变及微观结构的影响。基于 COMPASS III 力场构建模型, 通过逐步降温获得比体积-温度曲线确定玻璃化转变温度, 并结合均方位移和径向分布函数分析水分对分子扩散及氢键网络的调控作用。结果表明, 随含水量由 0% 增至 20%, T_g 由 335.05 K 降至 290.75 K; 当含水量由 5% 升至 10% 时, T_g 由 331.44 K 降至 311.62 K, 下降 19.82 K, 体系由玻璃态转变为橡胶态。扩散分析表明, 在 320 K 下, 随着含水量增加, 葡萄糖分子 MSD 曲线斜率逐渐增大, 自扩散系数由低含水状态下的 $1.75 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 增加至高含水状态下的 $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 提升约 8.8 倍。微观结构分析表明, 水分子优先与葡萄糖羟基形成氢键, RDF 第一峰位于约 2.8 Å, 改变糖分子间相互作用模式并促进氢键网络重构, 从而增加体系自由体积、促进分子迁移, 最终导致玻璃化转变温度下降及结构稳定性降低。研究结果可为糖类非晶体系稳定性调控及枣粉喷雾干燥后储藏过程中的吸湿控制、包装优化及品质稳定性调控提供理论依据。

关键词: 枣粉; 玻璃化转变; 分子动力学; 含水量; 氢键网络

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0564

Effects of Moisture on the Glass Transition and Structural Stability of the Amorphous Sugar System in Jujube Powder: A Molecular Dynamics Study Based on a Glucose Model

HU Shiyu¹, WANG Suqing¹, NAN Wenguang^{1*}, CHEN Qinqin², BI Jinfeng²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China) (2. Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: Jujube powder is prone to moisture absorption, caking, and sticking during spray drying and storage, significantly affecting product quality and shelf-life stability. Its stability is closely related to the glass transition behavior of the amorphous sugar system. To reveal the molecular mechanism of the structural instability of the non-crystalline carbohydrate matrix induced by water, and to provide a theoretical reference for understanding the moisture absorption stability of high-sugar food systems such as jujube powder, using the amorphous glucose as the model system, the effects of different water contents on the glass transition and microscopic structure of the system were studied by molecular dynamics methods. Based on the COMPASS III force field, the model was constructed, and the volume-temperature curve was obtained by gradually cooling to determine the glass transition temperature. Combined with the mean-square displacement and radial distribution function, the regulatory effects of water on molecular diffusion and hydrogen bond networks were analyzed. The results showed that

收稿日期: 2026-04-12; 修回日期: 2026-08-05; 接受日期: 2026-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32272358)

作者简介: 胡诗雨 (2002-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 分子动力学, E-mail: hushiyu@njtech.edu.cn

通讯作者: 南文光 (1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 粉体技术与颗粒多相流动力学, E-mail: nanwg@njtech.edu.cn

as the water content increased from 0% to 20%, the T_g decreased from 335.05 K to 290.75 K; when the water content increased from 5% to 10%, the T_g decreased from 331.44 K to 311.62 K, a decrease of 19.82 K, and the system changed from a glassy state to a rubbery state. The diffusion analysis indicates that at 320 K, as the water content increases, the slope of the MSD curve of glucose molecules gradually increases. The self-diffusion coefficient increases from $1.75 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the low water content state to $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the high water content state, increasing by approximately 8.8 times. The microstructure analysis shows that water molecules preferentially form hydrogen bonds with the hydroxyl groups of glucose. The first peak of RDF is located at approximately 2.8 Å. This changes the interaction mode between sugar molecules and promotes the reconstruction of the hydrogen bond network, thereby increasing the free volume of the system, promoting molecular migration, and ultimately leading to a decrease in the glass transition temperature and a reduction in structural stability. The research results can provide a theoretical basis for the stability regulation of sugar amorphous systems and the control of moisture absorption during the storage process after spray drying of jujube powder, as well as the optimization of packaging and the regulation of quality stability.

Key words: jujube powder; glass transition; molecular dynamics; moisture content; hydrogen bond network

中国是红枣的原产国和主产区,其产量占全球总量的98%以上。红枣富含环磷酸腺苷、三萜类及多糖等活性成分,具有“药食同源”特性。随着产业发展,传统鲜食和制干方式已难以满足市场需求,且存在产后损失大、附加值低等问题。因此,将红枣加工为枣粉已成为提升其综合利用价值的重要途径。枣粉具有良好的速溶性,广泛应用于固体饮料、焙烤食品及婴幼儿辅食等领域。然而,在喷雾干燥、流化床干燥及贮藏过程中,粉体易发生粘壁与结块,严重影响设备运行及产品货架期稳定性,是制约其工业化发展的关键瓶颈。

枣粉属于典型的高糖食品体系,其主要碳水化合物包括葡萄糖、果糖和蔗糖等,其中还原糖(主要包括葡萄糖和果糖)通常占干基质量的较高比例。已有研究表明,枣粉中可溶性糖类含量可超过总固形物的70%,其中葡萄糖和果糖是主要低分子糖组分^[1]。由于低分子糖具有较强吸湿性,并能够显著影响非晶体系玻璃化转变行为,因此糖类组分被认为是决定枣粉吸湿稳定性的重要因素^[2,3]。在快速脱水过程中,糖类分子难以形成有序晶体结构,而以非晶态(Amorphous)或玻璃态(Glassy)存在^[4]。玻璃化转变(Glass Transition)是非晶态物质在玻璃态与橡胶态之间的可逆转变,其特征温度为玻璃化转变温度(T_g)。当体系处于 T_g 以下时,分子运动受限,体系粘度高,有利于维持食品结构稳定性;而当温度高于 T_g 时,分子迁移率显著增加,易导致结晶、粘连及塌陷等品质劣变^[5-10]。因此, T_g 被认为是评价食品粉体稳定性的关键参数。水分是影响非晶态糖体系稳定性的核心因素。根据Gordon-Taylor方程及自由体积理论,水分作为典型增塑剂可显著增加体系自由体积并降低 T_g ^[11]。当环境湿度升高使体系 T_g 低于环境温度时,枣粉将由玻璃态转变为橡胶态,分子链段运动增强,进而引发颗粒间液桥形成,宏观表现为结块与粘连^[12-15]。尽管差示扫描量热法(DSC)及吸附等温线等方法已广泛用于研究枣粉的吸湿及 T_g 特性,但这些宏观手段难以揭示水分在分子层面调控氢键网络及扩散行为的本质机制^[16,17]。

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟能够提供原子尺度的动态信息,是连接微观结构与宏观性质的重要手段^[18]。近年来,分子动力学模拟已逐渐应用于糖类及食品非晶体系微观结构研究^[19],并用于揭示玻璃化转变、分子构象变化以及水分诱导增塑行为^[20]。相关研究表明,水分进入糖类非晶体系后,可通过改变糖分子间相互作用模式、影响分子迁移能力以及调控氢键网络结构,进而影响体系玻璃化转变行为。然而,对于水分在糖类非晶基质中的优先作用位点,以及不同作用位点变化如何驱动氢键网络重构并进一步影响玻璃化转变的分子机制,目前仍缺乏系统认识。近年来,针对葡萄糖、海藻糖及其他低分子糖体系的分子动力学模拟研究进一步表明,水分含量变化能够显著改变糖分子间相互作用及体系动力学特征,但现有研究多集中于单一体系的结构或热力学性质分析,对于高糖食品体系中水分诱导非晶基质结构失稳过程中玻璃化转变、分子扩散行为及氢键网络演变之间的内在关联仍缺少系统阐释。因此,有必要从分子尺度揭示水分作用下糖类非晶体系结构演化规律,为理解高糖食品吸湿稳定性变化机制提供理论依据。

考虑到枣粉中糖类组分含量较高,并且低分子糖在非晶食品体系玻璃化转变过程中具有重要作用,基于此,本研究以非晶态葡萄糖为模型体系,构建不同含水量条件下的分子动力学模型,系统分析水分对体系比体积、玻璃化转变温度、糖分子扩散行为及氢键网络结构的影响,研究水分作用下非晶糖体系玻璃化转变及微观结构演变规律。需要指出的是,本研究并非用于完全替代真实枣粉体系,而是用于揭示糖类非晶基质与水分相互作用的共性机制^[21,22]。由于糖类组分是影响枣粉玻璃化转变及吸湿稳定性的重要物质基础,因此本研究揭示的水分-糖类非晶基质相互作用规律,可为理解枣粉等高糖食品体系的吸湿失稳行为提供理论参考。本研究结果有助于阐明枣粉

在储藏和流通过程中的吸湿失稳机制,可为喷雾干燥产品含水量控制、包装阻湿设计、储藏湿度管理及抗结块技术开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 分子模型的构建和能量优化策略

本研究未开展实际枣粉样品实验,而是采用非晶态葡萄糖作为糖类模型体系开展分子动力学模拟。葡萄糖分子的初始晶体结构坐标取自剑桥结构数据库(Cambridge Structural Database, CSD),参考代码为 GLUCSE;水分子采用 Materials Studio 内置 TIP3P 模型。分子动力学模拟采用 Materials Studio 2023 软件(BIOVIA, Dassault Systèmes, San Diego, CA, USA)完成。考虑到枣粉干基中还原糖含量极高(通常>70%)^[23],且葡萄糖作为枣粉中的主要低分子糖组分之一,在糖类非晶体系玻璃化转变过程中具有重要作用,因此本研究选取葡萄糖作为糖类模型体系,用于研究水分对非晶态糖基质玻璃化转变及微观结构的影响。

首先,利用 Visualizer 模块对葡萄糖单分子进行几何优化。随后,利用 Amorphous Cell(无定形晶胞)模块,构建包含 100 个葡萄糖分子的非晶态周期性边界条件(PBC)模型。为了模拟不同湿度环境下的体系状态,分别向包含 100 个葡萄糖分子的晶胞中随机插入质量分数为 0%、5%、10%和 20%的水分子,初始密度设定为 1.0 g cm^{-3} ,以防止原子重叠。力场的选择对模拟结果的准确性至关重要。本研究选用 COMPASS III(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)力场。该力场是基于从头算(ab initio)数据和经验数据参数化得到的全原子第三代力场,在处理有机小分子、氢键体系及凝聚态物理性质方面表现出优异的精度^[24]。

在动力学模拟之前,必须消除构建模型时产生的内应力和高能构象。首先采用 Smart Minimization 算法(结合最速下降法和共轭梯度法)对构建的初始体系进行能量最小化,收敛标准为能量变化小于 $1 \times 10^{-4} \text{ kcal mol}^{-1}$ 。随后,在 298 K、1 atm(标准大气压)的恒温恒压(NPT)系综下进行 200 ps 的动力学平衡。为了进一步确保体系达到能量最低的稳定非晶态构型,本研究采用了严谨的“高温退火”(Simulated Annealing)策略:将体系从 300 K 以 40 K 步^{-1} 的速率升温至 500 K(远高于葡萄糖的熔点),使分子获得足够的动能越过势能垒,充分遍历相空间;随后以相同的速率降温回 300 K。这一过程有效消除了初始构象的记忆效应,获得了更加致密且合理的非晶态结构。上述参数设置参考已有糖类及食品分子模拟研究,以确保结果具有良好的食品体系适用性。

1.2 玻璃化转变温度(T_g)的模拟测定方法

选取经过退火及结构优化后获得的低能稳定构型作为后续模拟的初始结构。考虑到非晶体系存在大量局部能量极小值,退火过程难以严格获得全局最小值构型,因此本研究采用充分弛豫后的稳定低能构型开展后续 NPT 平衡及降温模拟。随后监测体系能量和密度变化,确认体系达到稳定状态后进行数据采样和分析。在 NPT 系综下进行逐步降温模拟以测定 T_g 。温度范围设定为覆盖橡胶态到玻璃态的宽温域,即从 460 K 降至 180 K,降温间隔为 20 K,共包含 15 个温度采样点。在每个温度点下,进行 200 ps 的分子动力学模拟,其中前 50 ps 用于体系温度、压力及密度平衡,后 150 ps 用于平均比体积计算和轨迹采样。体系平衡状态通过温度、势能及动能随时间变化趋势进行判断,当上述参数在采样阶段仅围绕平均值发生随机波动且无明显漂移时,认为体系达到准平衡状态。模拟时间步长(Time Step)设定为 1.0 fs。

在模拟过程中,温度控制采用 Andersen 热浴法(Andersen Thermostat),碰撞频率为 1.0;压力控制采用 Berendsen 压浴法(Berendsen Barostat),维持体系压强为 0.000 1 GPa(即 1 atm),衰减常数为 0.1 ps。范德华相互作用(van der Waals)采用 Atom Based 方法计算,截断半径(Cutoff)设为 12.5 Å;静电相互作用(Electrostatic)采用 Ewald 加和法处理。模拟结束后,提取各温度点下体系平衡后的比体积(Specific Volume)数据,绘制比体积-温度(V-T)曲线。根据玻璃化转变理论,橡胶态和玻璃态的热膨胀系数不同,表现为 V-T 曲线斜率的改变。利用双线性拟合法,将高温区(橡胶态)和低温区(玻璃态)两条拟合直线的交点确定为模拟的 T_g 值^[25],由于 T_g 来源于多温度点统计结果而非单一瞬时构型,因此能够有效降低体系热涨落对结果的影响,提高计算结果的稳定性。需要指出的是,由于分子动力学模拟受时间尺度限制,其降温速率通常显著高于实验 DSC 测试条件。因此,模拟获得的 T_g 绝对值可能存在一定程度偏高现象。本研究主要关注不同含水量条件下 T_g 变化趋势及水分诱导玻璃化转变行为,而非直接预测实验测试中的绝对 T_g 值。

1.3 扩散系数的动力学模拟

为比较不同含水量条件下葡萄糖分子的迁移行为,在固定温度 320 K 下进行生产动力学模拟。该温度选择主要基于体系动力学差异分析需求:一方面,320 K 接近部分含水体系玻璃化转变温度范围,可有效体现玻璃态向橡胶态转变过程中分子运动能力的变化;另一方面,所有体系均在相同温度条件下比较,可避免温度变量对扩散行为的干扰。需要指出的是,320 K 并非用于模拟实际食品储藏环境,而是用于揭示水分诱导动力学变化规律。在 NPT 系综下对不同水分含量的体系进行长达 200 ps 的生产动力学模拟(Production Run),轨迹文件按照每 5 000 步保存一次构型,即采样间隔为 5 ps,用于后续统计分析。利用 Forcite 模块中的 Analysis 工具计算葡萄糖分子的均方位移(Mean Squared Displacement, MSD),并进一步分析体系扩散行为。均方位移描述了粒子随时间推移偏离其初始位置的程度,其数学表达式为:

$$MSD = \left\langle \left[r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \right\rangle \quad (1)$$

式中:

$r_i(t)$ ——表示原子 i 在时刻 t 的位置;

$r_i(0)$ ——表示原子 i 在初始时刻的位置;

$\langle \rangle$ ——表示系综平均值。

根据爱因斯坦(Einstein)扩散方程,当体系进入正常扩散区间(Diffusive regime)后,均方位移(MSD)与时间 t 呈线性关系,其斜率与自扩散系数相关。需要指出的是,模拟时间足够长并非对应固定时间尺度,而是指 MSD 曲线已经进入稳定线性增长阶段^[26]。本研究中通过 MSD- t 曲线变化趋势,选取线性扩散区间进行拟合计算自扩散系数,并采用拟合相关系数 R^2 评价线性拟合可靠性。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{t} \quad (2)$$

式中:

D ——自扩散系数, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

1/6——来源于三维空间扩散自由度;

MSD——粒子在时间 t 内偏离其初始位置的距离平方的统计平均值;

t ——模拟或观察的持续时间, s。

通过对 MSD 曲线的线性区域进行拟合,计算斜率并除以 6,即可得到糖分子的自扩散系数。

1.4 氢键网络与微观结构的模拟分析

为了从本质上解释宏观性质的变化,本研究在 320 K、NPT 系综下对各体系进行了深入的微观结构分析。首先,采用经典的几何准则定义氢键:供体氢原子(Donor-H)与受体原子(Acceptor)之间的距离小于 2.5 Å,且供体-氢-受体之间的角度大于 130°^[27]。需要说明的是,该距离条件用于判断氢键形成,而 RDF 分析中的第一峰位置表示体系中相关原子之间的最概然空间分布距离,两者具有不同物理意义,不应直接等同。基于此定义,可统计模拟轨迹中总氢键数量随时间的演化。

1.5 数据分析

本研究采用 Origin 软件对分子动力学模拟结果进行数据处理与拟合分析。玻璃化转变温度(T_g)根据不同温度下平衡后的平均比体积数据,通过比体积-温度曲线双线性拟合获得。糖分子扩散系数根据均方位移(MSD)曲线进入线性扩散区间后的拟合斜率计算,并采用相关系数(R^2)评价拟合可靠性。径向分布函数(RDF)用于分析体系中原子间近程结构特征,氢键数量变化用于辅助表征水分作用下分子间相互作用网络演变规律。所有数据均基于分子动力学轨迹统计获得。

2 结果与讨论

2.1 体系平衡状态的判定与模型验证

模拟数据的可靠性在很大程度上取决于体系是否真正达到了热力学平衡。为了验证这一点，需要监测 320 K 下体系的温度、势能及动能随时间的变化情况。图 1 展示了不同水分含量下经过退火处理后的葡萄糖体系最终构型，其中绿色为葡萄糖，红色为水分子。

如图 2 所示，在模拟开始后的前 20 ps 内，体系各项参数发生了一定幅度的调整；但在 20 ps 之后，温度始终在设定值 320 K 附近进行微小波动（标准偏差<5%），且势能和动能曲线均趋于水平，无明显的漂移趋势。这表明 200 ps 的模拟时长对于该体系而言是充足的，体系已成功弛豫至热力学平衡态。此外，为了进一步验证模型的准确性，将模拟得到的纯葡萄糖玻璃态密度（约为 1.52 g cm⁻³）与相关实验文献值进行了对比，相对误差控制在 3% 以内，证明了所构建的非晶态模型及选用的 COMPASS III 力场能够真实反映葡萄糖体系的物理特性^[22]。

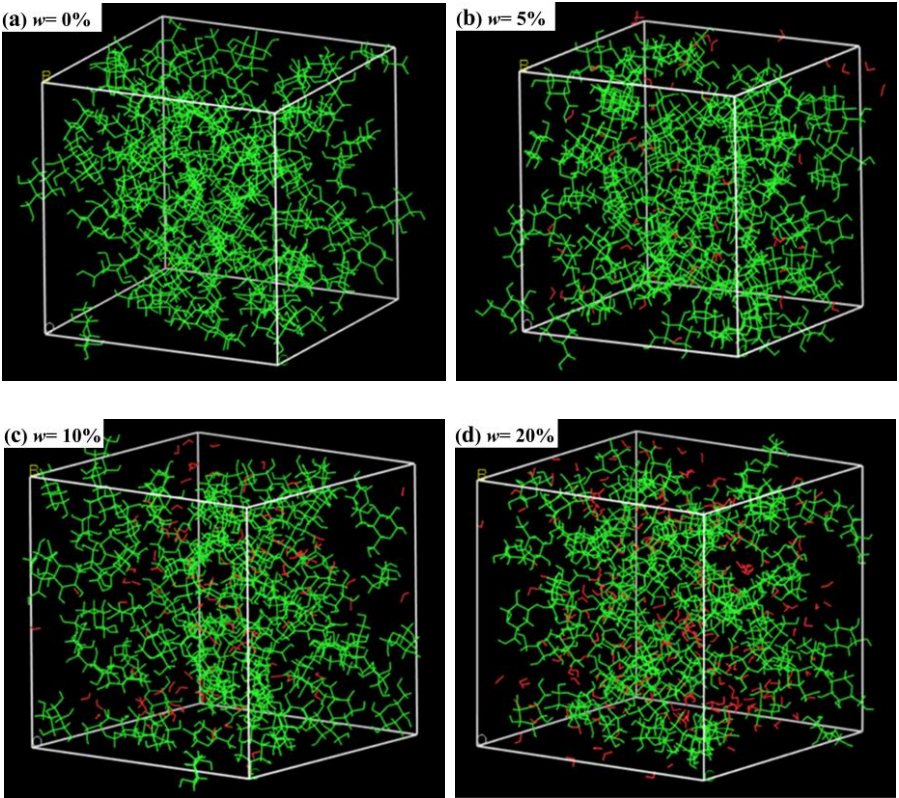


图 1 不同含水量条件下非晶态葡萄糖模型结构示意图

Fig.1 Molecular configurations of amorphous glucose models with different water contents

注：（a）0 wt.%；（b）5 wt.%；（c）10 wt.%；（d）20 wt.%。

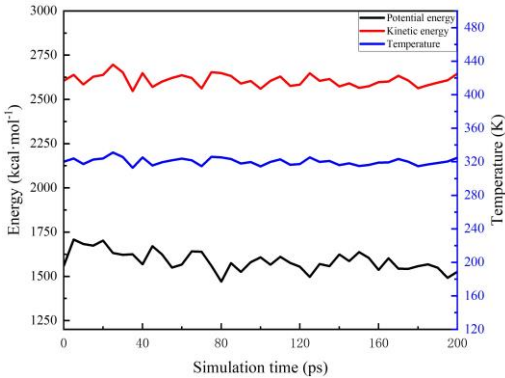


图 2 320 K 下体系的温度、势能及动能随时间的变化图

Fig.2 Fluctuations of temperature, potential energy, and kinetic energy versus simulation time at 320 K

2.2 玻璃化转变温度（*T_g*）的非线性响应特性分析

不同含水量条件下体系比体积-温度曲线如图3所示,均表现出明显的双线性特征,对应玻璃态与橡胶态两个阶段。通过双线性拟合得到各体系的玻璃化转变温度(T_g),结果见表1。需要指出的是,非晶体系在低温区域由于分子运动受限,其结构弛豫过程相对缓慢。因此,本研究并未依据单一温度点判断体系状态,而是通过多个温度点下平衡后的平均比体积变化趋势确定 T_g 。所有温度点在采样阶段均表现出稳定的热力学波动,说明模拟体系已达到适用于 T_g 分析的准平衡状态。

模拟结果表明,随着含水量由0%增加至20%,体系玻璃化转变温度(T_g)由335.05 K逐步降低至290.75 K,整体下降约44.30 K,说明水分对体系具有显著增塑作用。其中,在0%至5%区间, T_g 仅下降约3.61 K,变化较为缓慢,表明低含水阶段水分引起的玻璃化转变变化相对有限。这可能是由于此阶段引入的水分含量较低,体系整体分子间相互作用仍占主导作用,非晶结构尚未发生明显松弛。

而当含水量由5%进一步增加至10%时, T_g 由331.44 K显著降低至311.62 K,下降幅度达19.82 K,体系 T_g 跨越320 K,体系由玻璃态转变为橡胶态,表明体系在该区间发生明显的相态转变,体系结构稳定性显著降低,易发生软化与粘连。当含水量继续增加至20%时, T_g 进一步降低,但下降幅度趋缓。

该规律与已有非晶糖体系研究结果一致。Hou 等^[3]以枣制品固体模型体系为研究对象发现,葡萄糖和果糖等低分子糖是影响体系玻璃化转变行为的重要因素,随着含水量增加,体系 T_g 显著降低。此外,Anantawittayanon 等^[28]研究表明,水分通过降低非晶碳水化合物体系的 T_g 促进玻璃态向橡胶态转变,进而增加分子迁移能力和结块风险。本研究从分子层面揭示了水分降低 T_g 、促进分子运动及诱导结构失稳的作用机制,为理解枣粉等高糖食品体系的吸湿失稳行为提供了理论参考。

随着含水量进一步增加,水分对分子间相互作用和氢键网络结构的调节作用增强,使体系自由体积增加,分子迁移能力提高,从而导致 T_g 持续下降。这一规律可为枣粉加工及贮藏过程中含水量控制提供重要依据。类似结果在膨化干燥枣粉研究中亦有报道, T_g 降低会显著降低粉体贮藏稳定性^[28,29]。值得注意的是,MD 模拟采用的降温速率远高于实际 DSC 测试条件,因此所得 T_g 绝对值通常高于实验测定值。这种偏差主要来源于模拟时间尺度限制下体系分子弛豫不足。然而,本研究不同含水量体系之间均采用相同模拟条件,因此 T_g 变化趋势能够有效反映水分对非晶糖体系玻璃化转变行为的调控作用。

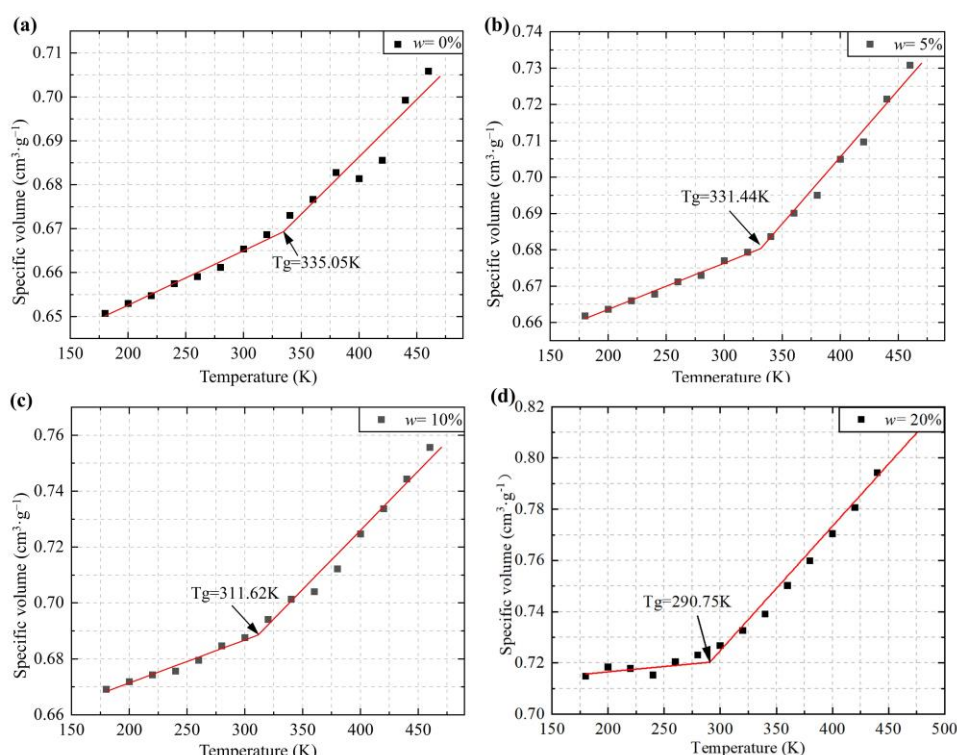


图3 不同水分含量非晶态葡萄糖模型的比体积-温度曲线及玻璃化转变温度(T_g)测定

Fig.3 Specific volume-temperature curves and T_g determination of amorphous glucose models with different water contents

注: (a) 0 wt.%; (b) 5 wt.%; (c) 10 wt.%; (d) 20 wt.%。

表 1 不同水分含量下非晶态葡萄糖体系 T_g 与模拟温度 T_{sim} (320K) 的关系

Table 1 The relationship between the T_g of amorphous glucose systems and the simulated temperature T_{sim} (320K) at different moisture contents

水分含量 w/%	葡萄糖 T_g /K	与纯葡萄糖的 T_g 差值/K	T_g 与 T_{sim} (320K)的关系
0	335.05	-	$T_g > T_{sim}$ (玻璃态)
5	331.44	3.61	$T_g > T_{sim}$ (玻璃态)
10	311.62	23.43	$T_g < T_{sim}$ (橡胶态)
20	290.75	44.30	$T_g < T_{sim}$ (橡胶态)

注： T_{sim} 为模拟温度。

2.3 扩散动力学与相态转变的耦合机制

体系分子扩散能力的增强将提高体系发生结构松弛和分子迁移的倾向，为理解高糖粉体吸湿失稳行为提供分子尺度解释^[30]。为了进一步探究相变前后的分子运动能力差异，图 4 展示了 320 K 下不同含水量体系中糖分子的均方位移（MSD）随时间的变化。MSD 曲线的斜率直接反映了分子的扩散速率。

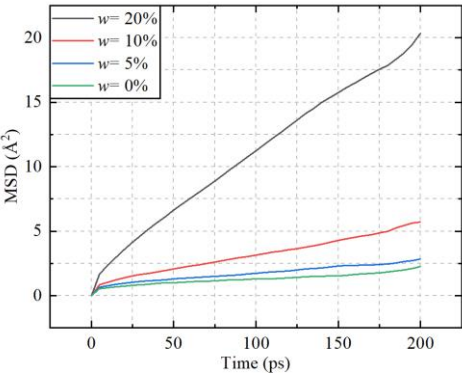


图 4 320 K 下不同含水量体系中糖分子的均方位移（MSD）曲线

Fig.4 The mean square displacement (MSD) curves of sugar molecules in systems with different water contents at 320 K

不同含水量体系中糖分子的均方位移变化如图 4 所示。在 320 K 条件下，不同含水量体系中糖分子的均方位移曲线呈现明显差异。由图 4 可见，随着模拟时间延长，各体系 MSD 均呈持续增加趋势，其中高含水量体系具有更大的增长速率，进一步对 MSD 曲线后期稳定线性增长区域进行拟合。本研究未直接采用整个模拟时间段进行拟合，而是根据 MSD 曲线变化趋势选择稳定线性区域计算扩散系数，并采用拟合相关系数 R^2 评价线性拟合可靠性。如表 2 可知，0%、5%、10%和 20%含水量体系的拟合 R^2 分别为 0.94、0.96、0.98 和 0.99，表明随着含水量增加，体系扩散行为逐渐增强，且高含水量体系具有更明显的正常扩散特征。

表 2 不同含水量体系糖分子的自扩散系数

Table 2 Self-diffusion coefficients of sugar molecules in systems with different water contents

水分含量 w/%	自扩散系 D /($m^2 s^{-1}$)	R^2
0	1.23×10^{-11}	0.94
5	1.75×10^{-11}	0.96
10	3.97×10^{-11}	0.98
20	1.54×10^{-10}	0.99

对于低含水量玻璃态体系，由于分子运动受限，其 MSD 增长速率较低；随着含水量增加，体系分子迁移能力增强，线性扩散区域斜率明显提高。基于 MSD 线性区间拟合获得自扩散系数，结果显示水分含量由 5%增加至 20%时，葡萄糖分子的自扩散系数由 $1.75 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ 增加至 $1.54 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ ，提升约 8.8 倍。较高的扩散系数意味着体系分子能够在体系内部更快地重新分布，从而促进分子间相互作用和微观结构调整。结合玻璃化转变温度下降及氢键网络重构结果可以推测，水分作用下葡萄糖分子迁移能力的增强是体系稳定性降低的重要原因之一，为理解高糖非晶体系吸湿增塑行为提供了动力学依据。结合 T_g 分析可知，当体系处于玻璃态时，分子运动受到限

制,水分作用下葡萄糖分子扩散能力较弱;而当体系转变为橡胶态后,分子链段运动增强,自由体积增大,水分作用下葡萄糖分子迁移能力显著提升^[31]。

进一步将计算得到的自扩散系数绘制于图 5 中。结果显示,葡萄糖分子的扩散系数随水分含量呈现非线性增加趋势。当水分含量从 5% 增加至 20% 时,扩散系数数值提升了近 9 倍。特别是当含水量超过 10% 后,曲线斜率显著增大。该趋势与自由体积理论的定性预期一致:水分含量的增加导致 T_g 降低,使得在相同环境温度下,体系具有更大的自由体积,从而有效解除了对分子布朗运动的限制^[32,33]。

本文 MSD 分析表明,高含水量条件下糖分子的扩散能力显著增强,且当体系跨越 T_g 进入橡胶态后扩散系数提高约 8.8 倍,说明分子迁移能力的增强与相态转变密切耦合^[34]。该结论与食品粉体贮藏研究的整体认识一致。Cruz-Tirado 等^[35]在豆乳粉贮藏研究中发现,相较于单纯的温度升高,体系处于玻璃态还是橡胶态对粉体流动性与结块更具决定性,橡胶态下粉体黏聚性明显增强。Addo 等^[36]针对枣粉的流变研究也表明,随着环境相对湿度、温度和载荷升高,结块强度明显增加,其本质原因正是体系吸湿后更易跨越玻璃化转变并进入高分子迁移性的橡胶态。因此,水分引起的增塑作用增强了糖分子迁移和体系结构松弛,这一变化可能增加高糖粉体发生宏观失稳的倾向,与真实食品粉体在贮藏中的失稳现象具有较好的对应关系。

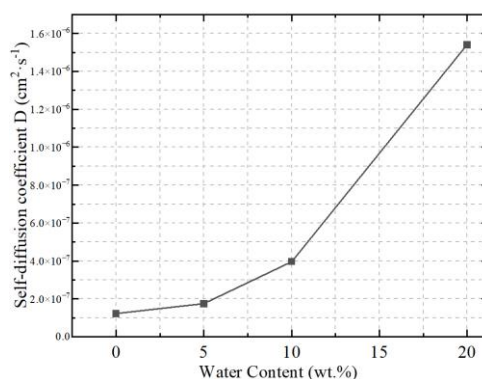


图 5 320 K 下不同水分含量下糖分子的自扩散系数 (D) 变化曲线

Fig.5 The variation curve of the self-diffusion coefficient (D) of sugar molecules at different moisture contents under 320 K

2.4 氢键网络重构与微观结构演变机制

上述宏观热力学 (T_g) 和动力学 (扩散) 性质的剧变,其根源在于微观相互作用的改变。为此,需要进一步分析氢键网络和径向分布函数 (RDF)。氢键 (Hydrogen Bond, HB) 是一种由氢原子与电负性较强的原子 (如氧、氮、氟等) 之间的相互作用所形成的分子间作用力。通常,氢原子与供体基团 (如 O-H 或 N-H) 中电负性原子相连,进而与受体原子 (如氧、氮、氟等) 形成较强方向性的相互作用力。

本节主要分析水分子与葡萄糖不同类型氧原子之间的氢键作用及其对氢键网络重构的影响。如图 6 所示,氢键通常由供体氢原子、受体氧原子及其之间的距离和角度构成。在水合作用过程中,水分子通常作为氢键供体,其氢原子与糖分子中的氧原子形成 O-H...O 型氢键。氢键的几何特性主要由氢键角度 ($\angle$ O-H...O) 和供体氧与受体氧之间的原子间距离 (O...O) 进行表征,两者共同反映氢键的方向性和稳定性。为了量化氢键的形成,本文采用几何标准进行对氢键定义。Kumar 等^[26]发表的文章讨论了几种氢键的定义,其中包括基于能量的定义和几何标准的定义。然而,不同的定义方式得到的氢键成键度结果可能会有所不同。例如,在分子动力学研究中,通常采用氧原子间距离 (O...O) 小于等于 3.5 Å 且氢键角度 ($\angle$ O-H...O) 大于等于 120° 作为氢键形成的判定标准^[26,27]。而在本文研究中,氢键的标准基于几何标准进行定义为:氢键的距离 $R \leq 2.5$ Å,并且氢键角度大于 130°,以确保识别出具有较强方向性与稳定性的氢键。基于此研究定义,统计模拟轨迹中总氢键数量随时间的演化。用于氢键网络分析的分子模拟构型如图 7 所示。

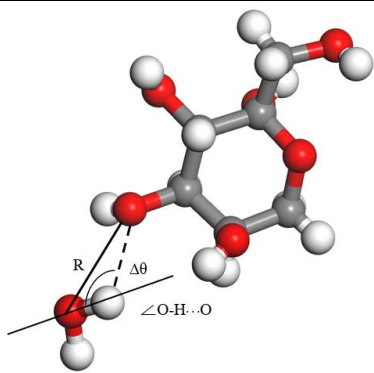


图 6 氢键示意图

Fig.6 Hydrogen bond schematic diagram

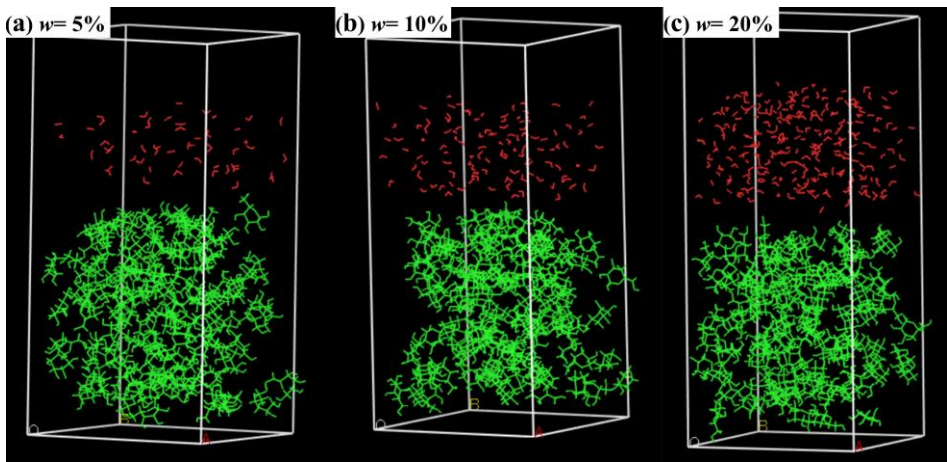


图 7 用于氢键网络分析的不同含水量葡萄糖-水体系分子模拟构型

Fig.7 Molecular configurations of glucose–water systems with different water contents used for hydrogen-bond network analysis

注：（a）5 wt.%；（b）10 wt.%；（c）20 wt.%。

2.4.1 水分参与下的氢键网络重构

图 8 展示了模拟过程中体系氢键数量的统计结果（主要反映动态氢键的总量变化趋势）。从图中可以看出，随着水分含量增加，体系内氢键总数总体呈上升趋势，且波动幅度增大。需要指出的是，氢键总数的增加既与水分子数量增加后形成更多水-水氢键有关，也与糖-水相互作用增强有关。因此，仅依据氢键总数变化难以揭示体系结构演化机制。低含水量条件下，葡萄糖分子之间的羟基相互作用是维持非晶糖基质结构的重要作用力。随着水分含量增加，水分子逐渐参与体系氢键网络，并通过与葡萄糖羟基形成葡萄糖-水（G-W）氢键改变原有分子间相互作用模式。结合 RDF 分析中水分子氧与葡萄糖羟基氧在约 2.8 Å 处出现明显第一配位峰的结果，说明水分子对葡萄糖活性羟基位点具有较强亲和作用，从而促进体系氢键网络重构并降低结构稳定性^[17]。

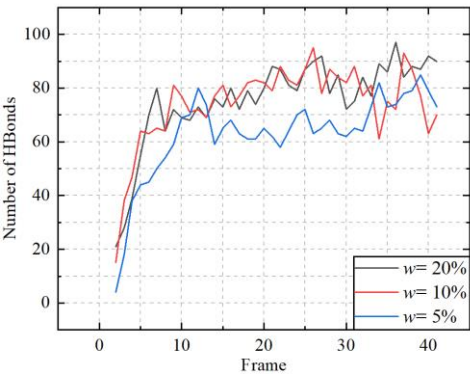


图 8 不同含水量体系中的氢键数量统计

Fig.8 Statistics of hydrogen bond numbers in systems with varying moisture contents

从氢键层面看,随着含水量增加,体系总氢键数及其波动幅度均有所增加,表明水分参与了体系氢键网络的重构过程。结合扩散行为和径向分布函数分析可知,水分的引入改变了原有分子间相互作用模式,提高了体系分子运动能力,从而促进非晶体系结构松弛与增塑作用。该结果与已有糖-水体系模拟研究相符。Chen 等^[37]在葡萄糖水溶液分子模拟中发现,随着体系组成变化,氢键网络结构会发生明显重排,并形成不同尺度的局部团簇结构,表明糖-水体系微观结构具有显著的组成依赖性。Weng 等^[38]对海藻糖-水体系的研究进一步指出,跨越玻璃化转变后氢键动态性明显增强,并伴随分子迁移能力提高。上述研究均表明,水分能够通过改变氢键网络结构和动态特征影响糖类非晶体系稳定性。本研究观察到的氢键波动增强及扩散能力提升与上述规律具有一致性。

2.4.2 水分子与葡萄糖作用的 RDF 分析

径向分布函数 $g(r)$ 反映了以某一参考原子为中心,距离 r 处发现另一类原子的相对概率密度,其中 r 表示原子间径向距离, $g(r)$ 的峰值位置对应原子间优先配位距离,峰值强度反映局部结构有序性及相互作用程度。因此,RDF 可用于分析水分子与葡萄糖不同氧位点之间的空间分布特征及作用强弱。为了探究水分子在葡萄糖表面的吸附模式,分别计算了水分子中的氧原子 (O_w) 与葡萄糖分子中两类不同氧原子的 RDF:一类是易形成氢键的羟基氧原子(分为环上羟基氧 $O_{h,ring}$ 和非环羟基氧 $O_{h,non-ring}$),另一类是化学性质相对惰性的缩醛氧原子(即糖环内的醚键氧 O_{acetal})。如图 9 所示,当水分含量为 5%、10% 及 20% 时,水氧 (O_w) 与葡萄糖羟基氧 (O_h) 的 RDF 曲线在 $r \approx 2.8 \text{ \AA}$ 处均出现了尖锐且高强度的第一配位峰,这表明水分子氧原子与葡萄糖氧原子之间存在较强的近程相关性,该距离反映原子空间分布特征,并结合氢键判据共同用于分析分子间相互作用。 $2.8 \text{ \AA}$ 是氧原子间形成强氢键的典型距离^[39]。细致对比图中的两条曲线(黑线代表非环羟基,即 C6 位上的 $-\text{CH}_2\text{OH}$;红线代表环上羟基)可以发现,非环羟基的峰值强度略高于环上羟基。

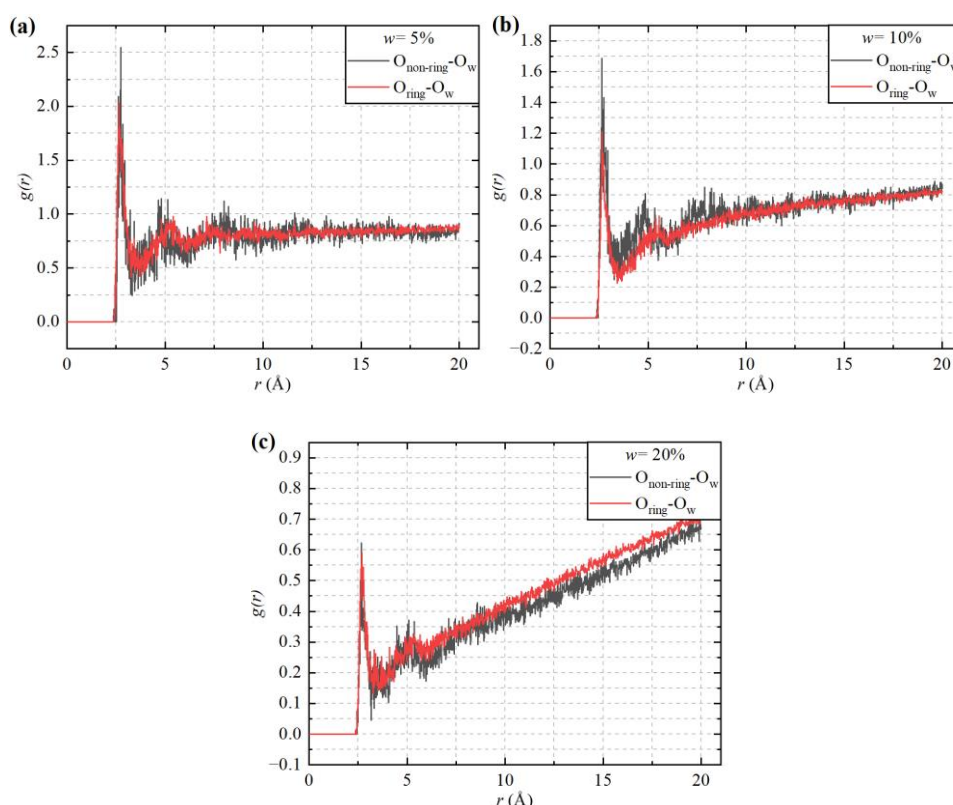


图 9 不同水分含量下水分子氧原子 (O_w) 与葡萄糖羟基氧原子 (O_h , 包含环上羟基氧 $O_{h,ring}$ 和非环羟基氧 $O_{h,non-ring}$) 的径向分布函数 (RDF)

Fig.9 Radial distribution functions (RDFs) of water oxygen (O_w) around glucose hydroxyl oxygens (O_h) at different water contents

注: (a) 5 wt.%; (b) 10 wt.%; (c) 20 wt.%; 横坐标 r 表示 O_w 与 O_h 之间的径向距离 ($\text{\AA}$), 纵坐标 $g(r)$ 表示对应距离处原子出现概率相对于均匀分布的归一化函数, 用于表征水分子与葡萄糖羟基之间的局部空间结构特征。

与羟基形成鲜明对比的是, 图 10 展示了水氧 (O_w) 与葡萄糖缩醛氧 (O_{acetal} , 即糖环内的醚键氧) 的 RDF 曲线。在所有水分含量下, 该曲线在 $2.8 \text{ \AA}$ 附近均未出现明显的特征峰, 且 $g(r)$ 值极低, 曲线呈现出宽泛、杂乱甚至随距离线性增加的特征 (反映了远程的均匀分布而非近程有序结构)。这一现象表明, 缩醛氧原子由于缺乏活跃的

氢原子（无法作为氢键供体），且受到较为刚性的糖环结构的立体屏蔽，其局部可接近性或与水氧的近程相关性相对较弱。

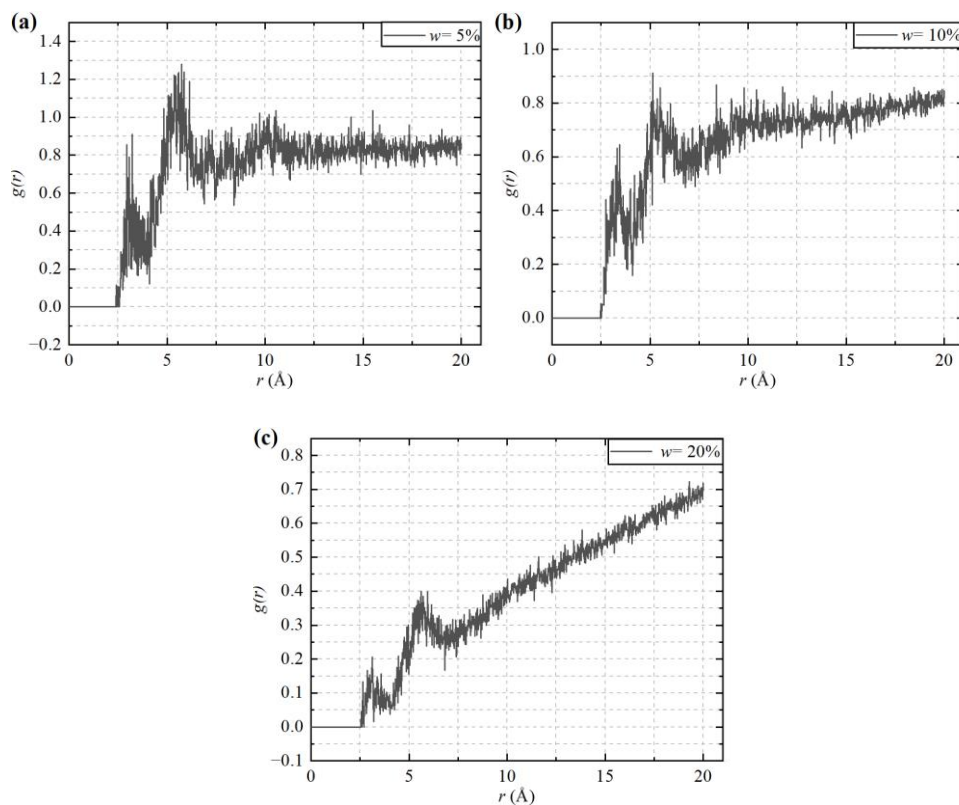


图 10 不同水分含量下水分子氧原子 (O_w) 与葡萄糖缩醛氧原子 (O_{acetal}) 的径向分布函数 (RDF) 图

Fig.10 Radial distribution functions (RDFs) of water oxygen (O_w) around glucose acetal oxygens (O_{acetal}) at different water contents

注: (a) 5 wt.%; (b) 10 wt.%; (c) 20 wt.%; 横坐标 r 表示 O_w 与 O_{acetal} 之间的径向距离 (Å), 纵坐标 $g(r)$ 表示不同距离处原子对出现概率的归一化描述, 用于分析水分子与葡萄糖糖环氧位点之间的空间分布特征。

RDF 结果显示, 水氧与葡萄糖羟基氧在约 2.8 Å 处出现明显第一峰, 而与缩醛氧之间缺乏对应强峰, 表明水分子优先结合羟基位点而非糖环骨架氧原子。这与早期葡萄糖水体系模拟结果一致。Caffarena 等^[40]在葡萄糖水体系的玻璃化与水合研究中发现, 模拟所得纯葡萄糖 T_g 约为 331 K, 与实验值相符, 并指出水合作用主要改变葡萄糖周围局部结构与分子运动状态。

综合上述 RDF 及氢键分析结果可以看出, 水分对体系具有明显的增塑作用。随着含水量增加, 水分子逐渐参与体系氢键网络, 并改变原有分子间相互作用模式, 导致氢键网络发生重构。同时, 体系玻璃化转变温度降低, 分子迁移能力增强, 扩散系数显著提高。上述结果表明, 水分能够通过调控氢键网络结构和分子运动特性降低非晶态葡萄糖体系的稳定性, 从而促进体系向高流动性状态转变。

3 结论

本研究基于分子动力学模拟, 系统分析了水分含量对非晶态葡萄糖体系玻璃化转变及微观结构演变的影响规律, 主要结论如下:

(1) 水分对非晶态葡萄糖体系具有显著增塑作用。随着含水量由 0% 增加至 20%, 体系玻璃化转变温度 (T_g) 由 335.05 K 下降至 290.75 K, 当含水量由 5% 增加至 10% 时, T_g 下降约 19.82 K, 表明水分增加促进体系由玻璃态向橡胶态转变;

(2) 水分含量增加显著增强体系中葡萄糖分子迁移能力。在 320 K 条件下, 随着含水量增加, 葡萄糖分子 MSD 曲线斜率逐渐增大, 5% 至 20% 含水量范围内自扩散系数提高约 8.8 倍, 扩散能力明显提高, 说明水分诱导的结构松弛增强了体系分子运动能力, 并促进非晶糖体系动力学活性的提高;

(3) 水分通过调节分子间相互作用模式促进体系微观结构重构。RDF 分析表明, 水分子氧与葡萄糖羟基氧

之间表现出更明显的近程空间相关性,而与缩醛氧之间的相互作用相对较弱,说明水分作用具有一定的位点差异性。结合氢键分析结果可知,水分参与非晶糖体系氢键网络重构,改变分子间相互作用模式,提高体系结构柔性,是导致 T_g 降低和分子迁移能力增强的重要微观机制。

综上,本研究揭示了水分诱导糖类非晶体系玻璃化转变和结构演变的分子机制。由于糖类组分是影响枣粉等高糖食品吸湿稳定性的重要因素,相关研究结果可为喷雾干燥产品含水量控制、包装阻湿设计及储藏条件优化提供理论参考。需要指出的是,本研究采用非晶态葡萄糖模型体系,主要揭示糖类非晶网络与水分相互作用的普遍规律,不能完全替代真实枣粉体系。由于真实食品体系组成复杂,枣粉实际结构响应及临界失稳条件仍需结合实验进一步验证。本研所得水分增塑导致玻璃化转变温度降低和结构稳定性下降的趋势,与已有糖类及枣粉相关实验研究报道相一致。

参考文献

- [1] LIN Y, BI J, LIU G, et al. Glass transition and crystallization behavior of jujube powders as induced by amorphous sugars based on solid model system [J]. *Journal of Food Engineering*, 2026, 416: 113089.
- [2] 刘战霞,贾文婷,杨慧,等.不同天然助剂对真空冷冻干燥脱糖枣粉品质的影响[J].*食品工业科技*,2026,47(4):49-58.
- [3] HOU H, CHEN Q, BI J, et al. Glass transition and crystallization of solid model system of jujube slice as influenced by sugars and organic acids [J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129935.
- [4] 杨忻瑞,毕金峰,陈芹芹,等.无定形态小分子糖对枣粉水分吸附及玻璃化转变的影响[J].*中国食品学报*,2022,22(11):65-76.
- [5] THIRUVENGADAM M, KIM J-W, LEE J-M, et al. Food processing strategies using glass transition and bio-food encapsulation for enhanced microbial management and food safety [J]. *Food Chemistry*, 2025, 496: 146630.
- [6] GONG Z, CHEN K, RONG W, et al. Co-fermentation of non-Saccharomyces yeasts and *Lactiplantibacillus plantarum* for modifying physicochemical properties to alleviate stickiness and caking issues of jujube powder [J]. *Food Research International*, 2025, 219: 117070.
- [7] 孔江龙,王元熠,陈国刚.红枣粉喷雾干燥加工工艺优化[J].*食品工业科技*,2018,39(18):162-169.
- [8] 夏晓霞,薛艾莲,寇福兵,等.冬枣粉吸湿的色泽、热力学特性及糖物质基础分析[J].*食品科学*,2022,43(11):29-38.
- [9] LI M, CHENG R, CHEN Y, et al. Hygroscopicity and quality stability of freeze-dried restructured jujube influenced by the addition of biopolymer-rich chickpea and quinoa [J]. *Food Research International*, 2025, 220: 117126.
- [10] TAKEDA K, MIYAZAKI S, OKAMOTO T, et al. Water sorption and glass-to-rubber transition of amorphous sugar matrices, vacuum foam- and spray-dried from alcohols [J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 349: 111483.
- [11] GAILLY L, GAIANI C, BADIN R, et al. Glass transition in plant-based powders: Linking matrix complexity to functional stability [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2026, 175: 105856.
- [12] HANCOCK B C, ZOGRAFI G. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids [J]. *Pharmaceutical Research*, 1994, 11(4): 471-477.
- [13] 周顺华,陶乐仁,刘宝林.玻璃化转变温度及其对干燥食品加工贮藏稳定性的影响[J].*真空与低温*,2002,8(1):46-50.
- [14] ROOS Y H, KAREL M. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars [J]. *Biotechnology Progress*, 1991, 7(1):49-53.
- [15] RAMESH N, DUDA J L. Diffusion in polymers below the glass transition temperature: Comparison of two approaches based on free volume concepts [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17(3): 310-317.
- [16] EKDAWI-SEVER N C, CONRAD P B, DE PABLO J J. Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(4): 734-742.
- [17] 周国辉,刘成梅,万婕,等.分子动力学模拟水分对小分子糖玻璃态转变温度及扩散性质的影响[J].*现代食品科技*,2014,30(9):154-160.
- [18] LIU H, FAN F. Untangling molecular mobility of amorphous sugars near the T_g -a molecular dynamics simulations perspective [J]. *Current Opinion in Food Science*, 2026, 70: 101419.
- [19] ZHU Y, YING L, DU X, et al. Revealing the mechanism underlying the phase transitions of high-amylose maize starch in ethylene glycol: An experimental and molecular dynamics simulation study [J]. *Food Chemistry: X*, 2025, 28: 102597.
- [20] KOCHERBITOV V, MUSIC D, VERYAZOV V. Hydrogen bonding in glassy trehalose-water system: Insights from density functional theory and molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 160(8): 084504.

- [21] TIWARI R, LUDESCHER R D. Molecular mobility in a homologous series of amorphous solid glucose oligomers [J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 1814-1821.
- [22] SIMPERLER A, KORNHERR A, CHOPRA R, et al. Glass transition temperature of glucose, sucrose, and trehalose: an experimental and in silico study [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(39): 19678-19684.
- [23] ZENG C, LIU Y, DONG H, et al. Effect of cold plasma synergistic ultrasound-assisted enzyme treatment on the improvement of hygroscopicity and quality characteristics of jujube powder [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2025, 121: 107568.
- [24] SUN H. COMPASS: An ab Initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [25] CHEN M, ZHANG D, DONG W, et al. Amorphous and humidity caking: A review [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(6): 1429-1438.
- [26] KUMAR R, SCHMIDT J R, SKINNER J L. Hydrogen bonding definitions and dynamics in liquid water [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(20): 204107.
- [27] LUZAR A, CHANDLER D. Hydrogen-bond kinetics in liquid water [J]. Nature, 1996, 379(6560): 55-57.
- [28] ANANTAWITTAYANON S, MOCHIZUKI T, KAWAI K. Effects of water activity and temperature on the caking properties of amorphous carbohydrate powders [J]. Journal of Applied Glycoscience, 2025, 72(1):128-135.
- [29] 毕延娣,陈芹芹,毕金峰,等.膨化干燥灰枣粉玻璃化转变及贮藏稳定性[J].农业工程学报,2015,31(21):265-270.
- [30] ALVINO GRANADOS A E, KAWAI K. Effect of cellulose powder content on the water sorption, glass transition, mechanical relaxation, and caking of freeze-dried carbohydrate blend and food powders [J]. LWT, 2021, 148: 111798.
- [31] FAN F, LIU H, XU Y, et al. Quantitative analysis of molecular mobility in amorphous lactose above T_g : a novel insight from molecular dynamic simulation to strength parameter [J]. Foods, 2025, 14(6): 928.
- [32] SAMPATH M A O F W J. Structure, dynamics and hydrogen transport in amorphous polymers: an analysis of the interplay between free volume element distribution and local segmental dynamics from molecular dynamics simulations [J]. Macromolecules, 2023, 56(22): 9042-9053.
- [33] SHARMA J, TEWARI K, ARYA R K. Diffusion in polymeric systems—A review on free volume theory [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 83-92.
- [34] SIMÕES T S A N, MATIAS A F V, BRAZ V C, et al. Effect of temperature shocks on the caking of moisture-sensitive amorphous powders [J]. Powder Technology, 2022, 409: 117799.
- [35] CRUZ-TIRADO J P, MARTINS J P, OLMOS B D F, et al. Impact of glass transition on chemical properties, caking and flowability of soymilk powder during storage [J]. Powder Technology, 2021, 386: 20-29.
- [36] ADDO K A, BI J, CHEN Q, et al. Assessment of anticaking agent on caking behavior of jujube amorphous powder via glass transition and state diagram [J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, 13(9): 1588-1599.
- [37] CHEN C, LI W Z, SONG Y C, et al. Formation of water and glucose clusters by hydrogen bonds in glucose aqueous solutions [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2012, 984: 85-92.
- [38] WENG L, ELLIOTT G D. Dynamic and thermodynamic characteristics associated with the glass transition of amorphous trehalose-water mixtures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(23): 11555-65.
- [39] DASHNAU J L, NUCCI N V, SHARP K A, et al. Hydrogen bonding and the cryoprotective properties of glycerol/water mixtures [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(27): 13670-13677.
- [40] CAFFARENA E R, GRIGERA J R. Glass transition in aqueous solutions of glucose. Molecular dynamics simulation [J]. Carbohydrate Research, 1997, 300(1): 51-57.