

# 魔芋葡甘聚糖改性研究进展

张单皓<sup>1,2</sup>, 张晓寒<sup>1</sup>, 薛兆轩<sup>1</sup>, 葛文雅<sup>1</sup>, 冯叙桥<sup>1\*</sup>, 曹政皓<sup>1</sup>

(1. 渤海大学食品科学与工程学院, 锦州 121013;

2. 内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 呼和浩特 010110)

**摘要:** 魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)是魔芋中特有的天然无端基可溶性膳食纤维, 具有改善肠道生态、清除巨噬 M1 内固醇、拮抗 HIV 逆转录等多种功能, 在食品、医药、生物等众多领域有着良好的应用与发展前景。在 KGM 多元化产品生产与加工中, 天然 KGM 因为溶解度低、溶胶稳定性差、凝胶可塑性弱等缺陷, 需要从理化性质等方面进行深入分析, 通过共混、物理和化学等改性方法加以改进。本文综述了近年来国内外魔芋葡甘聚糖改性方法的研究进展, 提出了以 KGM 共混为基础的多糖、蛋白质类改性体系, 对比了 KGM 物理改性的优缺点, 构画出 KGM 的三种氧化及一种中间态结构、阐明了 KGM 接枝改性作用位点的变化及交联改性的现状, 分析了 KGM 改性中值得关注和研究的问题, 并展望了 KGM 改性未来发展和应用的趋势。

**关键词:** 魔芋葡甘聚糖; 共混改性; 物理改性; 化学改性

## Advances on modification Technology of konjac glucomannan

ZHANG Shan-Hao<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-Han<sup>1</sup>, XUE Zhao-Xuan<sup>1</sup>, GE Wen-Ya<sup>1</sup>,  
FENG Xu-Qiao<sup>1\*</sup>, CAO Zheng-Hao<sup>1</sup>

(1. Food Science and Engineering College of Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. Inner Mongolia Yili Industrial Group Limited by Share Ltd., Hohhot 010110, China)

**ABSTRACT:** Konjac glucomannan (KGM) is a unique natural and soluble dietary fiber without terminal group. It has many functions, such as improving intestinal ecology, clearing macrophage M1, and antagonizing HIV reverse transcription, and has been applied and demonstrated good developmental prospects in food, medicine, biology, and other fields. In the proces of producing KGM diversified products, natural KGM has defects such as low solubility, poor sol stability and weak gel plasticity, which needs to be improved by blending, physical and chemical modification methods to optimize its physical. This paper summarized the research progress of KGM modification both at home and abroad in recent years from the viewpoint of blending, and put forward the modification system of polysaccharide and protein based on KGM blending, compared the advantages and disadvantages of physical modification of KGM, constructed three kinds of oxidation and an intermediate structure of KGM, described the change of action site of KGM grafting modification and the status of crosslinking modification, and analyzed the problems of KGM modification, and prospected the future development and application trend of KGM modification.

**KEY WORDS:** konjac glucomannan; blending modification; physical modification; chemical modification

基金项目: 渤海大学“冯博士”优秀本科生培养项目(BHU2018DFSBU1402)

Fund: Supported by Bohai University “Dr. Feng” Cultivation Plan of Excellent Undergraduates (BHU2018DFSBU1402)

\*通讯作者: 冯叙桥, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品贮藏与加工工程。E-mail: feng\_xq@hotmail.com

\*Corresponding author: FENG Xu-Qiao, Professor, College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China. E-mail: feng\_xq@hotmail.com

## 1 引言

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)又称魔芋葡甘露聚糖、魔芋胶、魔芋粉(konjac flour), 各名称在性能形态方面具有一定差异, 是魔芋(*Amorphophallus rivieri* Durieu)内含有的中性半纤维素复合杂多糖。KGM 作为一种天然无端基可溶性膳食纤维, 具有抗氧化自由基、抗肿瘤癌变、降血糖等功能, 有较高的营养与保健价值。在食品加工与保鲜应用方面, KGM 与儿茶素共抑香肠中  $\omega$ -3 脂肪酸的氧化<sup>[1]</sup>, 包埋鱼油赋予乳制品(酸奶<sup>[2]</sup>、mozzarella 奶酪<sup>[3]</sup>等)低脂特性; 在医疗临床与保健应用方面, 控谷胱甘肽 S-转移酶基因表达下调 Bcl-2 促上皮细胞凋亡<sup>[4]</sup>, 复配脂多糖实现口服结肠定位给药系统(Oral colon-specific drug delivery system, OCDDS)点控药物释放<sup>[5]</sup>, 延长乳酸菌在胃中的残留时间<sup>[6]</sup>; 在日用化学化妆品中, 与聚丙烯酰胺复合修复受损皮肤<sup>[7]</sup>, 延缓脑神经胶质、动脉内皮细胞老化<sup>[8]</sup>, 助于免疫抑制效应。

KGM 由分子比 1:1.6~1.79 的葡萄糖和甘露糖残基通过  $\beta$ -1, 4 与少量  $\beta$ -1, 3 糖苷键聚合而成, 糖残基以 0.07 的乙酰化度进行交替结合(详见图 1), 多糖分子量的大小、基团取代度的高低都与其活性、溶解度、粘度有着密切的关系<sup>[9]</sup>。天然 KGM 因其自身溶解度低、溶胶稳定性差、凝胶可塑性弱等缺陷, 需要从分子结构入手对其进行改性修饰从而拓宽应用领域。改性可以有效提高 KGM 的保湿性、凝胶性、成膜性, 在食品贮藏与营养、医学临床与药用、生物材料与制备等多领域得到更广泛的应用<sup>[10]</sup>。

本文综述了以 KGM 共混为基础的多糖、蛋白质类改性体系, 对比了 KGM 物理改性的优缺点, 构画出 KGM 化学改性中 3 种氧化及一种中间态结构, 阐明了 KGM 接枝改性作用位点的变化及交联改性的现状, 以期为 KGM 的改性研究与应用提供参考。

## 2 KGM 的共混改性

共混是拓展 KGM 复合材料的基础, 属于物理学范畴,

区别于相互作用的成键方式与反应类型<sup>[11]</sup>。以 KGM 为基体, 聚合物为改性剂进行均质以研究其相应的结构与功能, 常与多糖高分子、蛋白质类等复配。共混的评价方式有多种, 主要以物质间结合程度、成键方式、作用力大小来决定其共混水平。当聚合物接触时以亲水基团的作用位点进行静电吸附并缠结, 属于宏观物理共混; 但当液体粘度大, 不宜结合成均相物时, 共混分子受到摩擦热和机械剪切力的作用, 降解的自由基发生局部化学交联或挤出反应, 属于微观化学共混。KGM 共混改性体系的提出有益于实现 KGM 多样化共混的横向对比, 同时也为进一步共混材料的物理改性与化学改性提供物质基础。

### 2.1 KGM 与多糖类共混

KGM 可与其他多糖形成复配增效体系, 如纤维类中的乙基纤维素、羧甲基纤维素、微晶纤维素; 植物多糖类中的黄芪胶; 海藻多糖类中的卡拉胶、琼脂胶; 生物多糖类中的黄原胶等。对 KGM-多糖改性特征进行研究, 可为 KGM 与多糖共混的应用与拓展提供理论基础, 见表 1。

KGM-EC 体系中 KGM 含量的增加导致储能模量与损耗模量的交叉点发生偏移, 预示着分子间微观相斥并保留一定的流动空间<sup>[20]</sup>。碱性介质中溶胀体系比 0.3:0.4 的 KGM-CMC 体系更易保持胶束孔隙, 并拥有三维吸水收缩空间, 但薄膜断裂率峰值达 39.66%<sup>[21]</sup>, 仍存在应用缺陷。环糊精适用降低 KGM-KC 体系的结晶程度, 成一定梯度: 甲基- $\beta$ -环糊精 >  $\alpha$ -cd >  $\gamma$ -cd >  $\beta$ -cd > 羟丙基- $\beta$ -环糊精, 0.5%~1.5% 硫化镉协助减小其变形阻力<sup>[22]</sup>。通过吸收代谢水汽调节外封环境有助于降低生物酶活性, Zhang 等<sup>[23]</sup>将复合 0.48%/0.6%/0.3% 的纳米 KGM/KC/SiO<sub>2</sub> 涂层成功延长 (4 $\pm$ 1) °C 白蘑菇 5~12 d 的贮藏期。由于自身二硫键具有的钢性与脆度, 共混胶体通常采用低浓度的 AG 来加强回塑性与硬度, 相反 KGM 减少了 AG 分子链聚集, 降低硬度增加微孔数量, 有效达成塑型上的功能互补。类似结构的降解单体是阻碍 KGM-XG 体系协同构象的原因之一, 双螺旋结构改变亲水基位置排列阻止内部顺利引入水分, 试用微波或超声辅助改性能对此进行改善。

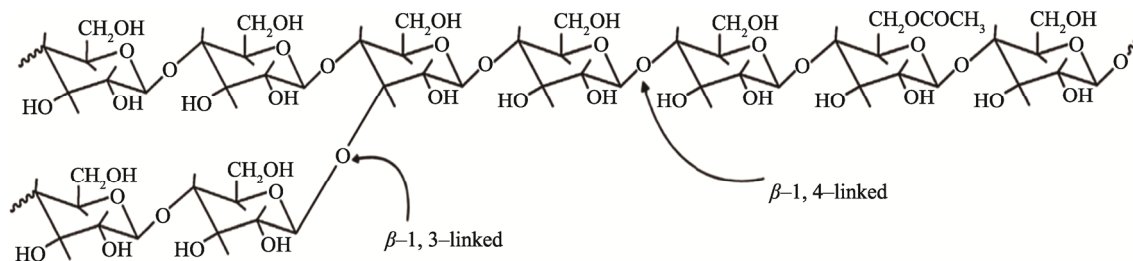


图 1 KGM 分子结构<sup>[1]</sup>

Fig.1 Molecular structure of KGM<sup>[1]</sup>

表 1 KGM 与多糖类共混  
Table 1 Blending of KGM with polysaccharide polymer

共混原材料	制备方式	共混结构与特性	材料及用途
KGM-乙基纤维素 (Ethyl cellulose, EC)	癸二酸二丁酯助溶 KGM/EC=7:3 ( <i>m:m</i> ) <sup>[12]</sup>	椭圆形颗粒 EC 均匀嵌入连续相中: 拉伸强度和断裂伸长率分别为 48 MPa 和 12.7%	可回收食品硬包装; 生鱼片保鲜
KGM-羧甲基纤维素 (Carboxymethyl cellulose, CMC)	乳酸助溶, 乳液共混; 丙三醇塑性	无定形态, 结晶度低; 良好的吸水性和水气渗透性; 6 d 后薄膜降解速率增加, 3 周降解 55%~75%; 具有较好的生物降解和细胞相容功能 <sup>[13]</sup>	可降解塑料袋; 骨髓 间质干细胞转移载体; 防粘连凝胶材料
KGM-微晶纤维素 (Microcrystalline cellulose, MCC)	MCC 与多巴胺氧化聚合 官能化再同 KGM 共混	相互连接形成更紧密的多孔结构; 具有更高的 pH 敏感性与更低的初始猝灭释放值	智能水凝胶具有记忆 破损修复功能; 控制 药物点传递 <sup>[14]</sup>
KGM-黄芪胶 (Gum tragacanth, GT)	KGM/GT=3:7 ( <i>g:g</i> ) <sup>[15]</sup>	侧链羧酸残基增强间分子纠缠, 呈现出蜂窝状; 35~40 °C 范围表现出温敏溶胶-凝胶变化	温敏电阻
KGM-卡拉胶 (K-carrageenan, KC)	KGM/KC=3:2 ( <i>m:m</i> )	酸性条件下过量的 KGM 增强了现有的弹性网络 从而使断裂应变性不受降解影响 <sup>[16]</sup>	可控增稠剂与稳定剂; 食用复合包装膜
KGM-琼脂胶 (Agar, AG)	KGM/AG/KC/黏土/甘油 =1:1:1:0.05:0.9 ( <i>m:m</i> ) <sup>[17]</sup>	KGM/AG/KC/微晶黏土共混吸水率可达 5488%; 纳米复合膜对 Gram 阳性细菌具有抗性	药物缓释胶囊; 抗冻微胶囊 <sup>[18]</sup>
KGM-黄原胶 (Xanthan gum, XG)	多糖总浓度为 1%; KGM/XG=1:1 ( <i>m:m</i> )	与 $\beta$ -环糊精可得到 KGM/XG/ $\beta$ -CD 干凝胶 <sup>[19]</sup> ; 低浓度 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 对凝胶结构进行破坏, 稍高浓度能提升凝胶强度	包埋左旋多巴与 4-氨基水杨酸实现 结肠内靶位给药

由于缺少对共混多糖体系的分类与归纳, 无法从现有的基础研究中得出体系间的各项差异。有研究<sup>[14]</sup>对具有良好触碰修复性的 KGM-微晶纤维素体系提出建立共混水平模型, 构建 KGM-多糖共混数据库有助于实现改性性能对比, 完善各体系的优劣分析。

## 2.2 KGM 与蛋白质类共混

KGM 可与蛋白质形成热力学不相容复配增效体系, 在形成多糖-蛋白质复合物的过程中电荷流失速率与分相速率成正相关关系, 亚稳定状态下采用加入表面活性剂(保持电荷平衡)、交联剂(交联接枝共聚反应)等有助于改善 KGM 的特性(见表 2)。

KGM 单链的填充保持了 WP 与油滴之间的空隙, 减少了两者在布朗运动诱导下的直接接触, 抑制了其在蛋白等电点下的聚集。谢建华等<sup>[30]</sup>测定 KGM-WP 在 3:2 与 7:3 时可达到溶胀平衡, 后者受到剪切力作用后更趋于稳定, 将其复合膜用于瑷溪蜜柚保鲜, 贮藏效果与 PE 膜包装相当。Liu 等<sup>[31]</sup>分析出从 SEM 观察到的多孔分子构型是导致  $T_2$  弛豫速率下降的直接原因, KGM 限制了 EWP 折叠与聚集导致体系吸水, 提高了偶极-偶极相互作用与旋转的运动效率, 增加了水质子弛豫时间。Meng 等<sup>[32]</sup>提出共混胶粒浓度比影响 KGM-SPI 在等电点范围内的溶解度, 2% 的 KGM 与 4% 的 SPI 共混可抵抗高温加热下的分子震动, 防止油脂聚集破坏乳化状态。Ni 等<sup>[33]</sup>认为 KGM-Zein 混合物粒径大小不影响 Zein 在连续相的均匀分布, 这有利于该体

系于 TG 温度下的成膜修复。热诱导中延伸的 KGM 链能更有效地限制 WGP 分子变形并保护原始结构, 但在面团混合过程中发现, 在连续剪切应力作用下 KGM 会对谷蛋白巯基和二硫键交换产生负面影响, 延缓游离硫醇积累, 阻断疏水结合位点。Jian 等<sup>[29]</sup>证实 KGM 分子量显著影响 KGM-MP 复合凝胶构象并决定了它们的物理行为, 100 kGy-KGM 有助于减弱 MP 的层次堆积并提高产品亮度。

有学者提出在多糖与蛋白质共混总浓度大于 0.012 g/mL 时, 静电作用下粘度增幅明显<sup>[34]</sup>。而致今, 有关 KGM 与蛋白质各级构象间对应其共混溶胀水平的研究微乎其微。为优化 KGM 与蛋白质共混改性, 需要从蛋白各级结构特性入手, 等电点处的结合程度也应成为评价改性特征的量化标准之一。

## 3 KGM 的物理改性

物理改性是通过物理手段改变材料物质形态或性质的方法, 主要用于纯化、成膜、凝胶等生产中。高效、便捷、环保是物理改性的基本特征, 而产出率低, 高成本等实质性问题却一直饱受困扰。为了解决实际生产过程中遇到的由于 KGM 或与 KGM 共混为基础的物质在特定溶剂中存在溶胀速率慢、粘度大、稳定性差等不匹配问题, 利用物理学处理如超声、辐照、粉碎降解、微波、静高压、脉冲电场、直流电场等方法进行改性, KGM 物理改性方法的优缺点见表 3。

表 2 KGM 与蛋白质类共混  
Table 2 Blending of KGM with Proteins

共混原材料	制备方式	共混结构与特性	材料及用途
KGM-乳清蛋白 (Whey protein, WP)	KGM/WP=0.4:3.8 (g:g)	KGM 减缓低温冰晶的形成, 保护乳状液在冰晶渗透下液滴不破裂; 共混膜可在 175 °C进行热封	降低冻融过程中乳剂 包封 $\beta$ -胡萝卜素的释 放率 <sup>[24]</sup>
KGM-蛋清蛋白 (Egg white protein, EWP)	/	EWP=0.08 %时粘度到最大 <sup>[25]</sup> ; KGM=0.06 wt%时, 样品的凝胶强度和持水性 最大, 但不利于蛋白发泡性的发挥	改善产品得率和组织 状态; 调节肌原纤维 蛋白肌节长度
KGM-大豆分离蛋白 (Soybean protein isolate, SPI)	KGM/SPI=3:7 (m:m)	KGM 总质量分数为 0.5%、53.98 °C、 KCl=0.02 mol/L、pH 值 8.12, 乳化值为 2.193 <sup>[26]</sup>	具有良好前瞻性的 蛋白质脱盐替用材料; Cd <sup>2+</sup> 吸附剂
KGM-玉米醇溶蛋白 (Zein)	KGM/Zein=9:1 (m:m) <sup>[27]</sup>	活性剂 Span-80 提高 KGM-Zein 的相容性; 膜的拉伸强度和断裂伸长率达 63.02 ± 0.67 MPa 和 15.97 ± 0.16 %	耐油性包装; 胶基替 代物; 抑菌膜
KGM-麦谷蛋白 (Wheat gluten protein, WGP)	添加 3.0% KGM	在 25~55 °C时增强疏水相互作用促进聚集, 但在 75 °C时该参数降低了硫醇当量, 增加了 $\alpha$ -螺旋/ $\beta$ -折叠含量比 <sup>[28]</sup>	改善筋力老化, 并在感官测试中加强 面条质地评价
KGM-肌原纤维蛋白 (Myofibrillar protein, MP)	添加 1.50% KGM	加热温度 32.3 °C, 时间 184.6 min, 凝胶强度达 3578 g/mm; 脱乙酰化 KGM 显著降 低 120 °C下二级蛋白质结构的无规卷曲 <sup>[29]</sup>	提高鱼糜强度和持水 性能; 高效改善 MP 凝 胶性能和白度

表 3 KGM 物理改性方法的优缺点  
Table 3 Physical treatment modification of KGM of the advantages and disadvantages

改性方案	方法与条件	优点	缺点	材料与用途
KGM-超声 (Ultrasonic wave, UW)	超声波功率 207.5 W; 时间 20.8 min; 乙醇浓度 80.8%; 液料比为 19.6 mL/g	聚集体粒径显著减小 和流变性能加强	KGM 一级结构 无明显破坏	抗氧化活性提高, 避免 特定抗生素受损 <sup>[35]</sup>
KGM-辐照 (Irradiation, IR)	红外线辐照, 辐照温度 49~73 °C, 辐照时间 24 h $\gamma$ -射线辐照, 点源为 <sup>60</sup> Co, 源活度为 3.7×10 <sup>5</sup> Bq, 辐照剂量梯度为 0~40 kGy <sup>[36]</sup>	与 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 协同作用, 促使 KGM 结晶度降低 吡喃环上的糖苷 键发生断裂产生羰基	分子量与膜吸水 率成线性负相关 无定型结构 未发生变化	提高 GSH-Px、CAT 酶 活性; 降低乳酸脱氢酶 活性与细胞内 ROS、 Ca <sup>2+</sup> 的积累 <sup>[37]</sup>
KGM-粉碎降解 (Comminuted degradation, CD)	微粉机粉碎 60 min, 震筛频率 1400 次/min; 振动球直径为 10 mm, 转速 380 rpm <sup>[38]</sup>	表面粗糙度与 溶解率成正比	持水性能下降; 易碳化	胶囊具有最短浮动 滞后与最长悬浮 停滞时间
KGM-静高压 (Extra high voltage, EHV)	聚乙烯包装 KGM 粉末或溶胶, 排空空气, 热封加压	促凝胶晶态形成; 生成溶液后流变 特性改变显著 <sup>[39]</sup>	氢键、糖苷键未 完成产生断裂	水溶性涂覆颜料; 皮肤保湿化妆品; 洗手液
KGM-脉冲电场 (Pulsed electric fields, PEF)	脉冲电场处理, 脉宽 20 $\mu$ s, 频率 1 kHz, 场强 33.3~66.7 kV/cm, 流速 60 mL/min	分子表面出现凹型 微孔 <sup>[40]</sup> ; 可清除 体系内 CO <sub>2</sub> 气体	对 KGM 乙酰基 脱落作用不显著	仿生食品原材料 及保鲜膜
KGM-直流电场 (DC electric field, DCEF)	钨酸钠 0.3wt.%、 KGM 0.5wt.%、电压为 25 V、 电处理时间为 12 min <sup>[41]</sup>	材料致密均匀致密; 10-40 V 下粘度大小 与电压成正比	产物在强酸碱介质 中稳定性较差; 材料 制备耗能高	负电药物载体; 生物复合材料

UW 作为一种绿色辅助提取技术, 以高效、便捷的方式  
常用作为物理改性的首选。Wang 等<sup>[42]</sup>认为精确控制超声变  
量参数可预测果胶内的高温高压点, 微射流均质规律同样

适用于 KGM 超声改性研究。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入后, <sup>60</sup>Co $\gamma$ -辐照较红  
外剪切分子链断裂和羰基形成效果更加显著, 但降解产物  
中仍存有 KGM 骨架<sup>[43]</sup>。Ji<sup>[44]</sup>通过 SEM 观察对比微波与水

浴加热后的 KGM, 微波后的结构集中均匀平滑, 而水浴后的则出现致密层状。同年, 其探究微波下 KGM 与 MP 之间的联系, 处理后产生的长链多糖空间效应很好地阻止了蛋白质的絮凝, 减缓了表面张力, 降低了发泡性。田学智等<sup>[45]</sup>在 400 MPa 高静压下处理 KGM-SPI 体系, 粘度比空白组提高了 145.3%, 与单纯共混改性下的相比孔隙数量下降间距直径减小, 具有更强的抗氧化性。为解决传统 KGM 化学交联中, 交联剂分散不均导致的凝胶缺乏强度和韧性等问题, Wang 等<sup>[41]</sup>在直流电场下制备 KGM-钨酸钠, 成功解决了用碱、硼砂等其他化学法制备的局限性, 用于携带生物活性剂/负电荷药物装配, 但模型自身较为单一, 封装率较低, 难以达到临床药用标准, 试用缓冲对介质可调节产物得率。

## 4 KGM 的化学改性

化学改性是通过化学反应改变材料物质形态及性质的方法, 通过对 KGM 或与 KGM 共混为基础的物质进行脱乙酰基、氧化、接枝、交联等处理, 使其在分子链上脱去或引入部分基团, 形成有序支链、平面网状以及三维体相从而提高溶解度、物化溶胶的粘度及稳定性, 衍生出数多种具有不同加工特性的 KGM。而改性整体分布水平不一、材质构化不均、化学污染等本质性问题却一直饱受争议。

### 4.1 KGM 的脱乙酰改性

脱乙酰 KGM (deacetylated konjac glucomannan, DKGM) 是其化学改性中研究最广泛的改性物质之一, 乙酰基团的增减影响 KGM 控水性的强弱。其中强碱很好地抑制了 KGM 分子膨胀, 当没有空间移动时, 链发生重叠并穿过相邻链实现缠结。Li 等<sup>[46]</sup>测定 DKGM 表观活化能达 15.59 kJ/min, 在 -4 °C 时溶解度最大, 但随着脱乙酰度的升高呈指数下降趋势。Mao 等<sup>[47]</sup>提出构建动力学参数模型预测凝胶诱导期, 以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作用下的 DKGM 流变曲线表现出高度拟合性。Zhou 等<sup>[48]</sup>研究了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 诱导机理, 发现脱乙酰过程中分子从随机线圈转变为定向长丝网络, 积聚与疏水作用更为密切。

脱乙酰化不仅可以对 KGM 单体进行高效改性, 同时也为 KGM 共混水平提供了深化的可能。Jin 等<sup>[49]</sup>通过红外光谱观察了 DKGM/XG 共混体系, 脱乙酰度为 52.34 % 时透明度降致 60.00%。Xin 等<sup>[50]</sup>对比荧光光谱探究 DKGM 溶胶-凝胶关系, 加热前后脱乙酰度为 32.58 % 的 DKGM 临界缔合浓度分别为 0.58 g/L 和 0.45 g/L, 当 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaSCN 引入时分子叠层效应更为显著。Hu 等<sup>[51]</sup>总结随着脱乙酰度增加 DKGM/KC 粘度降低, 在提高凝胶硬度和弹性的同时保持着稳定的脱水率上限。Zhang 等<sup>[52]</sup>进一步分析 DKGM/蛋白反应机理, 脱乙酰化后的 KGM 从半柔性支链分子转化成为弹性微球状, 增加了构型的非对称性。120 °C 下拉曼光谱显示 DKGM 可减缓蛋白质的二级结构

降解, 生物大分子之间存在的静电引力与氢键疏水基团相互作用可帮助蛋白质实现在 KGM 网面内的均匀分布。

减少 KGM 侧链亲水基团数是去乙酰化实现脱水凝结的根本目的, 而电离子水解强弱是导致 KGM 形成凝胶机制差异化的关键。已有实验初步对比不同碱液的塑形效率<sup>[53]</sup>, 相同浓度下 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 诱导形成的单位面积孔隙比 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的多且重吸收性能更佳。KOH 处理后的 DKGM 膜比 CaOH<sub>2</sub> 处理后的表现出更强劲的拉伸强度。比拟不同构化机理的行为差异, 能为脱乙酰改性剂的实际效用提供更为直观的理论推测与数据分析。

### 4.2 KGM 的氧化改性

氧化 (oxidation of KGM, OKGM) 是实现 KGM 共价交联的基础。解聚氧化后的 KGM 伴随着羰基或游离基生成, 碳氧双键易发生亲核加成, 带有负电的氧可触发诱导效应, 并且可以引入自由基实现外部基团的嫁接。自由基的引入通常可以采用物理间接引发和化学直接引发两种途径。物理间接引发是通过外力做功传递活化能产生激发态氧或辅助氧化剂释放单线态氧。化学直接引发是利用氧化剂或引发剂引发氧化还原反应, 由于各化学剂功能不一, 氧化位点与方式也截然不同。KGM 通常使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaIO<sub>4</sub>、NaClO/四甲基哌啶氧化物、铈盐或过硫酸盐引发体系进行氧化。

KGM 氧化分为 4 种不同结构 (图 2)。庞杰等<sup>[54]</sup>首先对 C<sub>2</sub> 与 C<sub>3</sub> 碳链醇基-羰基氧化端进行结构定位。在前者结论上吴波<sup>[55]</sup>确定 0.4926 为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 KGM 最大取代度, 猜测 C<sub>6</sub> 端醇基不受影响可能是造成不充分氧化的原因之一。Tang 等<sup>[56]</sup>证实 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化过程中没有任何羧基被引入到 KGM 分子链中, 而氢键的流失是导致 KGM 整体粘度降低的关键。受到饱和状态下分解速率与氧化还原体系半衰期的影响, NaIO<sub>4</sub> 氧化效率较 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 更为突出, 并在氧化位点发生变化, 将 C<sub>3</sub> 位上的羟基氧化成醛基并将 C<sub>2</sub> 剥离<sup>[71, 72]</sup>, 适用于接枝、交联中 KGM 氧化的阶段性反应。Chen 等<sup>[57]</sup>试用 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶 (2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO) 作为多糖一级醇催化剂, 将糖单元 C<sub>6</sub> 位醇基氧化成羧基, 完成异位反应且其余羟基并不参与共轭。Ren 等<sup>[58]</sup>标示出硝酸铈二铵的氧化方式, 同样将 C<sub>3</sub> 位羟基氧化成醛但保持了 C<sub>2</sub> 位上羟基的独立性。KGM 氧化为多元化的接枝与交联提供可能, 促生了 OKGM 主链结构上的重塑并为层次化的接枝与交联梳理了改性方向。

### 4.3 KGM 的接枝改性

KGM 接枝是指在主链上结合支链或功能性侧基的改性反应, 为提高分子机械生物稳定性和线性展开能力的方法。改性能取决于主链和支链的组成、结构、长度及支链数, 长链接枝类似共混物, 短链接枝类似无规共聚物。利用不同的催化剂或引发剂为接枝共聚提供差异化的活性位点与自由基, 其中还包括其他一类方法比如反相乳液聚合法、阴离子聚合法。接枝改性可分为: 醚化与酯化改性; 铈铵盐、过硫酸钾引发剂类接枝改性等。醚化与酯化改性见表 4。

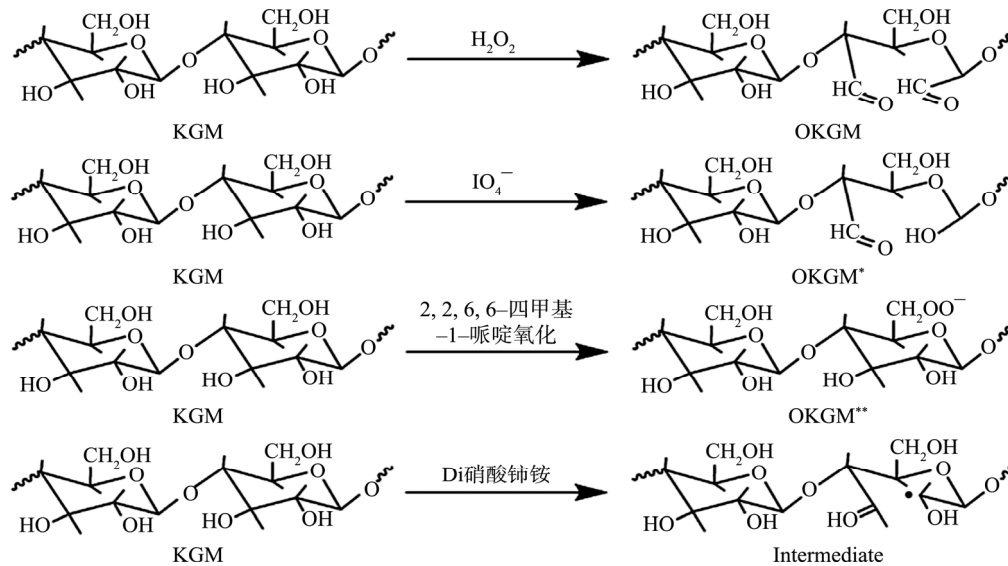


图 2 KGM 氧化与活化作用位点及结构

Fig.2 Structure and site of KGM oxidation and activation

表 4 KGM 醚化与酯化改性  
Table 4 KGM etherification and esterification modification

改性方案	方法与条件	特性与变化	材料用途
羧甲基 KGM (Carboxymethylation, CKGM)	20 °C: 60 min 4.00 g KGM→40 mL 80%(V/V)乙醇; 加热至 50 °C: 4.00 g ClCH <sub>2</sub> COOH→20 mL 80(V/V)乙醇 和 4.00 g NaOH <sup>[59]</sup>	作用于 C <sub>6</sub> 位醇羟基; 25 °C 时 吸附量为 30~95%, 在水溶液 吸水率和溶解度均低于 KGM	废水磷的吸 附; 增稠剂
KGM-醋酸酯 (Esterification of acetic acid, AC)	65 °C: 0.5 g KGM 100 mL 水; 50 °C: 20 min 20 mL 三氟乙酸 20 mL 乙酸; 50 °C: 60 min 氮气 1.0 L 乙醇 氯仿 <sup>[60]</sup>	玻璃化温度 178~219 °C; 取 代度为 1.3 与 1.7 下具有较高 的拉伸强度和断裂延伸率	生物降解 塑料; 去渍 垢泡沫干粉
KGM-硫酸酯 (Sulfatation, S)	① 哌啶-N-磺酸硫酸化: 85 °C 120 min 0.25 g KGM/1.0 g 哌啶-N-磺酸→25 mL 无水二甲基亚; 5 wt.% NaOH, 得到 0.26 g KGM-硫酸酯 ② SO <sub>3</sub> -吡啶络合硫酸化: 60 °C 45 min 0.25 g KGM/1.5g SO <sub>3</sub> -吡啶络合物→25 mL 无水二甲基亚; 饱和 NaHCO <sub>3</sub> , 得到 0.57 g KGM-硫酸酯 <sup>[61]</sup> ③ 浓硫酸/正丁醇硫酸化: 10 °C 30 min 0.5 g KGM/2.5 mL 含 0.125 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的正丁醇→7.5 mL 浓硫酸 <sup>[62]</sup>	201 nm 处, 负 Cotton 效应增 强; 热稳定性降低, 分解温度 由 260 °C 降至 200 °C; 酯化结 构成三螺旋构象	抗 HSV-1、 HSV-2, CMV; 抑制 HIV-1 逆转 录防止 MT-4 细胞感染
KGM-辛烯基琥珀酸酐 (Esterification of octenyl succinic anhydride, OSA/KGOS)	70 °C: 25 min 300 W 微波 20 g KGM 4 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25 wt.% OSA→20 g 30% 乙醇冷却至 25 °C: 加入 40.00 mL 30% 乙醇 并用 HCl 将 pH 值调至 6.50 <sup>[63]</sup>	OSA 抑制了脱乙酰化反应; 临界胶束浓度随着取代率上 升而下降, 1.514% 时乳状液容 量和稳定性提升幅度较大	油污清洁剂; 幼儿食品 乳化剂
KGM-氨基酸 (Esterification of amino acids by l-histidine & l-arginine, KGMH & KGMA)	393 K: 24 h 将 1.0 g KGM 0.1 g 对甲苯磺酸 2.0 g 氨基酸的混合物→100 mL 二甲基亚砜; 50 mL 乙醇洗涤×3 次 <sup>[64]</sup>	2000 r/min 下, 含有 KGMA 和含有 KGMH 最低电流腐蚀 密度分别为 0.254 mA/(cm <sup>2</sup> ) 和 0.159 mA/(cm <sup>2</sup> )	混合型 缓蚀剂

## 4.3.1 KGM 的醚化与酯化

KGM 羧甲基化是其醚化改性的主要途径, 在亲水方面具有两面性。一方面, 引入羧甲基可以减少链间结合, 增加 KGM 水吸收。另一方面, 羧甲基的旋转和振动阻止

水分子接近亲水性基团, 使其难以形成氢键从而削弱水化能力。酯化在接枝改性中占有举足轻重的地位, KGM 单分子上 3 个羟基可反应共生也可随机取代具有多样化差异 (图 3)。

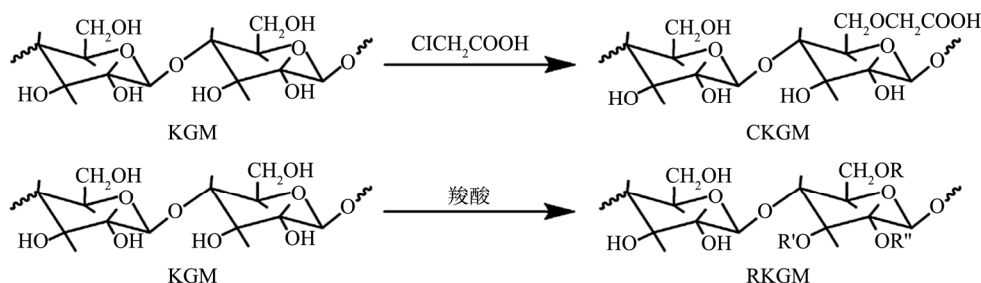


图 3 KGM 羟甲基化与酯化作用位点及结构

Fig.3 Structure and action Site of KGM hydroxymethylation and esterification

差示扫描量热法测量表明, ACKGM 属非晶态结构玻璃化温度高于其他聚合物<sup>[60]</sup>, 意味着通过调取代度可控制其热稳定性与力学能力。KGM 硫酸酯化方法有多种<sup>[62]</sup>, 其中浓硫酸-正丁醇法可避免使用磺酸类及衍生物、三氧化硫-嘧啶复合物等高危化学品, 可更加安全高效的完成酯化目标, 但在正丁醇低温调试硫酸浓度时浓硫酸通常表现出易碳化, 应避免副反应所带来的负面影响需引起高度重视。Zhong 等<sup>[64]</sup>首次建立了 KGOS 的高效液相色谱测定方法, 对照得出阳离子溶液下的粘度和假塑性易受离子类型与价态的影响, 改性酸酐基团会增加 KGM 分子内链的卷曲度从而减少交联。Zhang 等<sup>[65]</sup>通过动电位极化曲线对涂抹聚合物后的低碳钢进行分析,  $\pi$  电子与 N 电子的转移改善了缓蚀。氨基酸多糖酯既能延缓析氢又能延缓金属溶解反应, 在 2000 r/min 下 KGMA 和 KGMH 的分别降低了 89.9% 和 92.4%。

#### 4.3.2 KGM 的引发剂接枝改性

引发剂改性通常以 C<sub>3</sub> 位上羟基的改性为基础, 以 NaIO<sub>4</sub> 为氧化剂将其氧化成为醛基, 产生的位点便于进一步的碳氮缩合反应。Ren 等<sup>[66]</sup>采用硝酸铈铵将 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲氯化铵(PDMC)接枝于 KGM 的 C<sub>3</sub> 上, 当取代度达到 90% 时空间位阻效应会导致絮凝性能下降, 过量 Ce<sup>4+</sup> 促进链终止降低了接枝效率。Gou 等<sup>[67]</sup>合成接枝共聚物 KGM-g-AM-g-AA-g-APEG(丙烯酰胺、丙烯酸、烯丙基聚氧乙烯醚), 长醚链基团的存在使周围链间的强亲水基发生分子链拉伸作用, 较传统聚微解丙烯酰胺分子链相比易受到电荷屏蔽效应压缩了水化膜的双电子层空间。

引发剂类接枝可产生过氧化状态下的自由基过渡中间体并直接引入基团保持了接枝的高效性。迄今为止, 还未有文献对 KGM 各引发剂的使用效率与差异做出对比与分析, 但可以明确的是无机过氧化类引发剂所含的阳离子影响反应进程存在明显差异, 且使用氧化还原引发体系中的还原系统是否降低了自由基的碰撞效率还有待进一步考证。

#### 4.4 KGM 的交联改性

交联是以聚合物的共混基础上进行的反应, 化学交联是通过交联剂加聚或缩聚反应来实现线型结合以共价键

连接成网状结构的过程。交联剂也称桥架剂一般满足 3 种形式: ①带有多个不饱和和双键官能团的化合物; ②邻位顺式多羟基位点的两性金属(或非金属)盐; ③环氧类烃及衍生物。交联促使生物酶改变降解效率, Zou 等<sup>[68]</sup>使具有温敏聚合性的 *N*-异丙基丙烯酰胺与 KGM 结合, 当酶浓度从 0.2 增至 0.4 mg/mL 时降解率从 65% 提高至 79%。交联的密度变化调节水解速率, Lu 等<sup>[69]</sup>将 TEMOP/NaClO 氧化后的 KGM 与 Fe<sup>3+</sup> 制成负电微球, 为防止 H<sup>+</sup> 离子渗透破坏载体则采用戊二醛作为桥架剂与壳聚糖交联加强结构稳定性。适度的辅助交联赋予材料重复利用的使用价值, Xu 等<sup>[70]</sup>以环氧氯丙烷为交联剂, 反相乳液交联合成了直径为 40~50 nm 的 KGM 微球, 吸湿能力是普通 KGM 的三倍, 解吸从 74.7% 提升至 95.0%, 作为止血包扎布料进行回收再利用。

交联后的 KGM 复合产物分子量过大不便于从微观层面剖析结合的单位结构, 构建色-质联动指纹图谱检测模型体系可将组织拆解成单位片段从多方位的了解与探究两者间共价键的构架强度与流体的粘度关系。

## 5 展望

本文在 KGM 共混改性、物理改性、化学改性等多个改性方面进行详细的描述与梳理, 认为在今后的研究中, 应着重于以下几个方面(1) 深入研究 KGM 共混物质的组成特征, 结合生产工艺优化, 开发标准化、可控化的功能性混合型多糖类、多糖-蛋白及多肽类食品; (2) 基础实验中着重 KGM 共混体系基础建设, 为改性体系与体系改性做出多因子变量水平参数表, 探究其共混规律与结合水平参数, 以减少周期性课题的盲目定制与实验重现率低等问题, 提高研究质量与效率; (3) 利用临床试验状况测试评估药食同源性产品的作用特点及量效关系(包括释药环节、细胞再生与组织重建); 进一步探究 KGM 共混背景下, 静电纺丝技术应用的基础模型搭建与产效评估, 并将类似片段单位进行结构化归类, 记录成键交互方式与过程, 用于分子结构重塑; (4) 着重搭建 KGM 化学改性领域色-质谱联动分子结构图谱数据库用于挖掘新型衍生体的成键方式与作用关系。唯有突出实际效用、深入微观 KGM 改性结构的材料才能在进一步的产品研发与产业升级的竞争中占

据更有利的位置,从而实现真正意义上的 KGM 改性进步与研究发展。

### 参考文献

- [1] Munekata PES, Domínguez R, Franco D, *et al.* Effect of natural antioxidants in Spanish salchichón elaborated with encapsulated n-3 long chain fatty acids in konjac glucomannan matrix [J]. *Meat Sci*, 2017, 124: 54-60.
- [2] Dai S, Corke H, Shah NP. Utilization of konjac glucomannan as a fat replacer in low-fat and skimmed yogurt [J]. *J Dairy Sci*, 2016, 99(9): 7063-7074.
- [3] Dai S, Jiang F, Corke H, *et al.* Physicochemical and textural properties of mozzarella cheese made with konjac glucomannan as a fat replacer [J]. *Food Res Int*, 2018, 107: 691-699.
- [4] Wu WT, Yang LC, Chen HL. Effects of konjac glucomannan, inulin and cellulose on acute colonic responses to genotoxic azoxymethane [J]. *Food Chem*, 2014, 155: 304-310.
- [5] Zhang C, Yang F. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 104: 175-181.
- [6] 堀江祐範, 杉野紗貴子, 藤本博雄, 等. こんにゃくを用いた乳酸菌の胃での生残性の向上[J]. 日本食品工学会誌, 2017, 18(1): 71-77.  
Hiroe H, Sakiko S, Hiromoto F, *et al.* The use of lactic acid bacteria in the stomach of Japanese food engineering association [J]. *J Japanese Inst Food Eng*, 2017, 18 (1): 71-77.
- [7] Li Z, Su Y, Haq MA, *et al.* Konjac glucomannan/polyacrylamide bicomponent hydrogels: Self-healing originating from semi-interpenetrating network [J]. *Polymer*, 2016, 103: 146-151.
- [8] Al-Ghazzewi F, Elamir A, Tester R, *et al.* Effect of depolymerised konjac glucomannan on wound healing [J]. *Bioact Carbohydrates Dietary Fibre*, 2015, 5(2): 125-128.
- [9] Tester RF, Al-Ghazzewi FH. Mannans and health, with a special focus on glucomannans [J]. *Food Res Int*, 2013, 50(1): 384-391.
- [10] Devaraj RD, Reddy CK, Xu B. Health-promoting effects of konjac glucomannan and its practical applications: A critical review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, (126): 173-281.
- [11] Douglass EF, Avci H, Boy R, *et al.* A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films, and composites [J]. *Polym Rev*, 2018, 58(1): 102-163.
- [12] Li X, Jiang F, Ni X, *et al.* Preparation and characterization of konjac glucomannan and ethyl cellulose blend films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 44: 229-236.
- [13] 李音, 伍小沛, 崔永顺, 等. 魔芋葡甘聚糖/羧甲基纤维素钠共混膜的制备及其性能表征[J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 127-129.  
Li Y, Wu XP, Cui YS, *et al.* Preparation and characterization of konjac glucomannan/carboxymethyl cellulose sodium blend film [J]. *New Chem Mater*, 2014, 42(3): 127-129.
- [14] Wang L, Lin L, Chen X, *et al.* Synthesis and characteristics of konjac glucomannan films incorporated with functionalized microcrystalline cellulose [J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2019, 563: 237-245.
- [15] Gong J, Wang L, Wu J, *et al.* The rheological and physicochemical properties of a novel thermosensitive hydrogel based on konjac glucomannan/gum tragacanth [J]. *LWT*, 2019, 100: 271-277.
- [16] Yang K, Wang Z, Nakajima T, *et al.* The effect of degradation on  $\kappa$ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels at acidic pH [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 744-749.
- [17] Rhim JW, Wang LF. Mechanical and water barrier properties of agar/ $\kappa$ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 96(1): 71-81.
- [18] Yuan Y, Wang L, Mu RJ, *et al.* Effects of konjac glucomannan on the structure, properties, and drug release characteristics of agarose hydrogels [J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 190: 196-203.
- [19] Abbaszadeh A, Macnaughtan W, Sworn G, *et al.* New insights into xanthan synergistic interactions with konjac glucomannan: A novel interaction mechanism proposal [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 144: 168-177.
- [20] Wu K, Zhu Q, Qian H, *et al.* Controllable hydrophilicity-hydrophobicity and related properties of konjac glucomannan and ethyl cellulose composite films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 79: 301-309.
- [21] 张珂, 隋淑英, 朱平, 等. 海藻酸钠/CMC/KGM 复合膜的制备及性能 [J]. 印染, 2016, 42(23): 15-18.  
Zhang K, Duo SY, Zhu P, *et al.* Preparation and properties of sodium alginate / CMC / KGM composite membrane [J]. *Printing Dyeing*, 2016, 42 (23): 15-18
- [22] Yuan C, Xu D, Cui B, *et al.* Gelation of  $\kappa$ -carrageenan/konjac glucomannan compound gel: Effect of cyclodextrins [J]. *Food Hydroc*, 2019, 87: 158-164.
- [23] Zhang R, Wang X, Li L, *et al.* Optimization of konjac glucomannan/carrageenan/nano-SiO<sub>2</sub> coatings for extending the shelf-life of *Agaricus bisporus* [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 122: 857-865.
- [24] Lu W, Zheng B, Miao S. Improved emulsion stability and modified nutrient release by structuring O/W emulsions using konjac glucomannan [J]. *Food Hydroc*, 2018, 81: 120-128.
- [25] Hu Y, Liang H, Xu W, *et al.* Synergistic effects of small amounts of konjac glucomannan on functional properties of egg white protein [J]. *Food Hydroc*, 2016, 52: 213-220.
- [26] 王慧, 张亚宁, 肖沁林, 等. 大豆分离蛋白-魔芋葡甘聚糖共混溶胶的制备及乳化特性研究[J]. 粮食与饲料工业, 2016 (8): 27-32.  
Wang H, Zhang YN, Xiao QL, *et al.* Preparation and emulsification of soybean protein isolate - konjac glucomannan blend sol [J]. *Cereal Feed Ind*, 2016 (8): 27-32.
- [27] Wang K, Wu K, Xiao M, *et al.* Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films [J]. *Intl J Biol Macromol*, 2017, 105: 1096-1104.
- [28] Wang Y, Chen Y, Zhou Y, *et al.* Effects of konjac glucomannan on heat-induced changes of wheat gluten structure [J]. *Food Chem*, 2017, 229: 409-416.
- [29] Jian W, Wu H, Wu L, *et al.* Effect of molecular characteristics of Konjac glucomannan on gelling and rheological properties of Tilapia myofibrillar protein [J]. *Carbohydrate Polym*, 2016, 150: 21-31.
- [30] 谢建华, 谢丙清, 郭巧玲, 等. 魔芋葡甘聚糖-乳清蛋白复合膜在瑯溪蜜柚中的应用[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(1): 76-81.  
Xie JH, Xie BQ, Guo QL, *et al.* Konjac glucomannan - whey protein composite film in Guanxi honey pomelo application [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 35(1): 76-81.



- [31] Liu J, Zhu K, Ye T, *et al.* Influence of konjac glucomannan on gelling properties and water state in egg white protein gel [J]. *Food Res Int*, 2013, 51(2): 437–443.
- [32] Meng W, Yao M, Jian W, *et al.* Molecular dynamics simulations of the interactions between *Konjac Glucomannan* and soy protein isolate [J]. *Agric Sci China*, 2010, 9(10): 1538–1542.
- [33] Ni X, Wang K, Wu K, *et al.* Stability, microstructure and rheological behavior of konjac glucomannan–zein mixed systems [J]. *Carbohydrate Polym*, 2018, 188: 260–267.
- [34] Lu W, Zheng B, Miao S. Improved emulsion stability and modified nutrient release by structuring O/W emulsions using konjac glucomannan [J]. *Food Hydroc*, 2018, 81: 120–128.
- [35] Li J, Li B, Geng P, *et al.* Ultrasonic degradation kinetics and rheological profiles of a food polysaccharide (*Konjac Glucomannan*) in water [J]. *Food hydroc*, 2017, 70: 14–19.
- [36] Jian W, Tu L, Wu L, *et al.* Physicochemical properties and cellular protection against oxidation of degraded Konjac glucomannan prepared by  $\gamma$ -irradiation [J]. *Food Chem*, 2017, 231: 42–50.
- [37] Jian WJ, Chen YH, Wang LY, *et al.* Preparation and cellular protection against oxidation of Konjac, oligosaccharides obtained by combination of  $\gamma$ -irradiation and enzymatic hydrolysis [J]. *Food Res Int*, 107: 93–101.
- [38] Liang H, Ye T, Zhou B, *et al.* Fabrication of gastric floating controlled release tablet based on konjac glucomannan [J]. *Food Res Int*, 2015, 72: 47–53.
- [39] Yang D, Yuan Y, Wang L, *et al.* A review on konjac glucomannan gels: microstructure and application [J]. *Int J Mol Sci*, 2017, 18(11): 2250.
- [40] Giteru SG, Oey I, Ali MA. Feasibility of using pulsed electric fields to modify biomacromolecules: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2018, 72: 91–113.
- [41] Wang L, Jiang Y, Lin Y, *et al.* Rheological properties and formation mechanism of DC electric fields induced konjac glucomannan–tungsten gels [J]. *Carbohydrate Polym*, 2016, 142: 293–299.
- [42] Wang W, Chen W, Zou M, *et al.* Applications of power ultrasound in oriented modification and degradation of pectin: A review [J]. *J Food Eng*, 2018, 234: 98–107.
- [43] Pan T, Peng S, Xu Z, *et al.* Synergetic degradation of konjac glucomannan by  $\gamma$ -ray irradiation and hydrogen peroxide [J]. *Carbohydrate Polym*, 2013, 93(2): 761–767.
- [44] Ji L, Xue Y, Zhang T, *et al.* The effects of microwave processing on the structure and various quality parameters of Alaska pollock surimi protein–polysaccharide gels [J]. *Food Hydroc*, 2017, 63: 77–84.
- [45] 田学智, 龙昌洲, 王子宇, 等. 高静压处理对魔芋葡甘聚糖/大豆分离蛋白复合溶胶特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, (11):157–162.  
Tian XZ, Long CZ, Wang ZY, *et al.* Effect of high static pressure treatment on the properties of konjac glucomannan/soybean protein isolate compound sol [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, (11):157–162.
- [46] Li J, Ye T, Wu X, *et al.* Preparation and characterization of heterogeneous deacetylated konjac glucomannan [J]. *Food Hydrocolloid*, 2014, 40: 9–15.
- [47] Mao CF, Chen CH. A kinetic model of the gelation of konjac glucomannan induced by deacetylation [J]. *Carbohydrate Polym*, 2017, 165: 368–375.
- [48] Zhou Y, Jiang R, Perkins WS, *et al.* Morphology evolution and gelation mechanism of alkali induced konjac glucomannan hydrogel [J]. *Food Chem*, 2018, 269: 80–88.
- [49] Jin W, Song R, Xu W, *et al.* Analysis of deacetylated konjac glucomannan and xanthan gum phase separation by film forming [J]. *Food Hydroc*, 2015, 48: 320–326.
- [50] Xin C, Chen J, Liang H, *et al.* Confirmation and measurement of hydrophobic interaction in sol–gel system of konjac glucomannan with different degree of deacetylation [J]. *Carbohydrate Polym*, 2017, 174: 337–342.
- [51] Hu Y, Tian J, Zou J, *et al.* Partial removal of acetyl groups in konjac glucomannan significantly improved the rheological properties and texture of konjac glucomannan and  $\kappa$ -carrageenan blends [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 123: 1165–1171.
- [52] Zhang T, Li Z, Wang Y, *et al.* Effects of konjac glucomannan on heat-induced changes of physicochemical and structural properties of surimi gels [J]. *Food Res Int*, 2016, 83: 152–161.
- [53] Liu X, Gan J, Nirasawa S, *et al.* Effects of sodium carbonate and potassium carbonate on colloidal properties and molecular characteristics of konjac glucomannan hydrogels [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 117: 863–869.
- [54] 庞杰, 李斌, 谢笔钧, 等. 氧化魔芋葡甘聚糖的结构研究[J]. *结构化学*, 2004, 23(8): 912–917.  
Pang J, Li B, Xie BJ, *et al.* Study on the structure of oxidized konjac glucomannan [J]. *Structural Chem*, 2004, 23(8): 912–917.
- [55] 吴波, 陈运中, 徐凯, 等. 魔芋葡甘聚糖的氧化改性及其性质研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2008, (5): 15–16.  
Wu B, Chen YZ, Xu K, *et al.* Study on oxidation modification and properties of konjac glucomannan [J]. *Cereal Feed Ind*, 2008, (5): 15–16.
- [56] Hongbo T, Lan W, Yanping L, *et al.* Effect of acidolysis and oxidation on structure and properties of konjac glucomannan [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 130: 378–387.
- [57] Chen X, Wang S, Lu M, *et al.* Formation and characterization of light-responsive TEMPO-oxidized konjac glucomannan microspheres [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(6): 2166–2171.
- [58] Ren W, Zhang A, Qin S, *et al.* Synthesis and evaluation of a novel cationic konjac glucomannan-based flocculant [J]. *Carbohydrate Polym*, 2016, 144: 238–244.
- [59] Xiao M, Dai S, Wang L, *et al.* Carboxymethyl modification of konjac glucomannan affects water binding properties [J]. *Carbohydrate Polym*, 2015, 130: 1–8.
- [60] Enomoto–Rogers Y, Ohmomo Y, Iwata T. Syntheses and characterization of konjac glucomannan acetate and their thermal and mechanical properties [J]. *Carbohydrate Polym*, 2013, 92(2): 1827–1834.
- [61] Bo S, Muschin T, Kanamoto T, *et al.* Sulfation and biological activities of konjac glucomannan [J]. *Carbohydrate Polym*, 2013, 94(2): 899–903.
- [62] 王丽霞, 蔡良根, 肖丽霞, 等. 硫酸酯化修饰魔芋葡甘聚糖及其产物结构表征[J]. *扬州大学学报: 农业与生命科学版*, 2013 (1): 73–78.  
Wang LX, Cai LG, Xiao LX, *et al.* The structural characterization of konjac glucomannan modified by sulphuric acid esterification [J]. *J Yangzhou Univ: Agric Life Sci Ed*, 2013 (1): 73–78.
- [63] Meng FB, Li YC, Liu DY, *et al.* The characteristics of konjac glucomannan octenyl succinate (KGOS) prepared with different substitution rates [J]. *Carbohydrate Polym*, 2018, 181: 1078–1085.
- [64] Zhong G, Meng FB, Li YC, *et al.* Structure and rheological characterization of konjac glucomannan octenyl succinate (KGOS) [J].

- Food Hydroc, 2018, 77: 386–396.
- [65] Zhang K, Yang W, Yin X, *et al.* Amino acids modified konjac glucomannan as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution [J]. Carbohydrate Polym, 2018, 181: 191–199.
- [66] Ren W, Zhang A, Qin S, *et al.* Synthesis and evaluation of a novel cationic konjac glucomannan-based flocculant [J]. Carbohydrate Polym, 2016, 144: 238–244.
- [67] Gou S, Li S, Feng M, *et al.* Novel biodegradable graft-modified water-soluble copolymer using acrylamide and konjac glucomannan for enhanced oil recovery [J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(4): 942–951.
- [68] Zou G, Shen J, Duan P, *et al.* Temperature-sensitive poly (*n*-isopropylacrylamide)/konjac glucomannan/graphene oxide composite membranes with improved mechanical property, swelling capability, and degradability [J]. Int J Polym Sci, 2018, 2018: 1–10.
- [69] Lu M, Li Z, Liang H, *et al.* Controlled release of anthocyanins from oxidized konjac glucomannan microspheres stabilized by chitosan oligosaccharides [J]. Food Hydroc, 2015, 51: 476–485.
- [70] Xu P, Yao Q, Yu N, *et al.* Narrow-dispersed Konjac Glucomannan nanospheres with high moisture adsorption and desorption ability by inverse emulsion crosslinking [J]. Mater Lett, 2014, 137: 59–61.
- [71] Liu L, Wen H, Rao Z, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-collagen peptide/oxidized konjac glucomannan hydrogel [J]. Internat J Biol Macromol, 2018, 108: 376–382.
- [72] Fan L, Yi J, Tong J, *et al.* Preparation and characterization of oxidized konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan/graphene oxide hydrogel [J]. Int J Biol Macromol, 2016, 91: 358–367.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



张单皓, 主要研究方向为茶学、多糖活性物质、ACE 抑制肽。

E-mail: philipmarlo@sina.com



冯叙桥, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品贮藏与加工工程。

E-mail: feng\_xq@hotmail.com