

魔芋葡甘聚糖基热可逆凝胶研究进展

石文娟^{1,2}, 苗丽坤², 孙炜炜², 乔冬玲¹, 姜发堂¹, 陈胜^{2*}

¹湖北工业大学生物工程与食品学院 武汉 430068

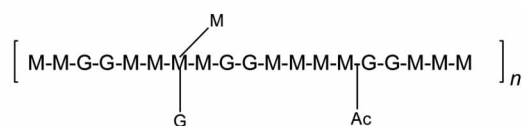
²武汉黄鹤楼新材料科技开发有限公司 武汉 430000

摘要 魔芋葡甘聚糖(KGM)凝胶具有良好的生物降解性、生物相容性,以及环境敏感性、保水性、吸水性、抗菌性等特殊性,被广泛应用于食品、医药、化工、功能材料领域等。然而,传统魔芋葡甘聚糖凝胶为单一组分凝胶,具有如低内聚性、较弱的机械性能和结构完整性、对加工和环境条件的稳定性不足、外观不可接受、保质期短以及明显的脱水收缩等局限性。魔芋葡甘聚糖基热可逆凝胶是将魔芋葡甘聚糖与其它多糖共混形成的,分子之间通过很强的协同相互作用形成稳定性更好、弹性更高的凝胶。本文从分子组装的角度综述了魔芋葡甘聚糖分别与卡拉胶、琼脂、纤维素衍生物、结冷胶、黄原胶和刺槐豆胶等多糖形成热可逆凝胶的协同增效作用,旨在为改善魔芋葡甘聚糖基热可逆凝胶的强度和体系的稳定性,扩大其应用范围提供参考。

关键词 魔芋葡甘聚糖; 热可逆凝胶; 分子组装; 微观结构; 凝胶特性

文章编号 1009-7848(2022)05-0422-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.043

魔芋葡甘聚糖 (Konjac glucomannan, KGM) 是从魔芋块茎中分离得到的可溶性非离子多糖,是一种高分子、水溶性非离子型天然多糖。其中 D-葡萄糖和 D-甘露糖残基以 1:1.5 或 1:1.6 的分子比通过 β -1,4-糖苷键连接形成分子主链^[1-2],在主链甘露糖的 C3 位置,通过 β -1,3-糖苷键链接其支链,据研究表明^[3]每 32 个糖残基上结合 3 条支链,每条支链含有几个至几十个糖残基,且平均每 19 个糖残基上以酯的方式结合 1 个乙酰基^[4]。



注: M. 甘露糖; G. 葡萄糖; Ac. 乙酰基; n. 聚合度。

图 1 KGM 的分子结构式^[5]

Fig.1 Molecular structure formula of KGM^[5]

KGM 分子链是半柔性链,它自发卷曲形成螺旋结构。KGM 分子链上乙酰基的空间位阻使其螺旋结构中存在大量的空隙,可以容纳大量的水^[6]。

KGM 特殊的分子结构赋予其凝胶性,主要表现在 3 个方面:1)在碱性条件下脱乙酰基,通过分子内和分子间的氢键作用形成三维网络结构,形成热不可逆凝胶;2)与其它组分复配后产生协同作用,形成热可逆凝胶;3)通过添加硼砂等交联剂,与其自身分子链发生配位作用,通过复合物螺旋链的并排聚集沉淀,形成热稳定凝胶^[7]。KGM 基凝胶具有生物降解性高、生物相容性好、环境响应性敏锐、固液共存等众多优势,因而成为众多科学工作者研究的焦点,被广泛应用于食品、医药、化工和新材料等领域^[8]。

KGM 基热可逆凝胶是将 KGM 与其它多糖共混后,组分之间通过非共价相互作用力(如静电相互作用、氢键、疏水相互作用、范德华力)发生协同增效作用,形成稳定性高、弹性好的一类凝胶^[2]。该类型的凝胶可克服纯 KGM 凝胶内聚性低、机械性能不足、结构完整性弱、加工和贮藏过程中稳定性不足、保质期短以及保水性低等弱点^[9-10]。近年来,随着国内外学者对 KGM 基热可逆凝胶研究的深入,其应用领域拓展至药物缓释载体、伤口敷料、生物组织支架和吸附剂材料等方面^[4]。

目前关于 KGM 基热可逆凝胶的研究大多通过表征复合溶胶的流体力学特性、借助电子显微镜等手段表征其复合结构形态,以及通过凝胶强度测试其力学性能进行分析^[11],如利用流变仪分

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(32172240)

作者简介: 石文娟(1997—),女,学士

通信作者: 陈胜 E-mail: cs163com@163.com

析 KGM 与可得然胶复配体系的频率扫描、黏度测试、温度扫描,利用原子力电子显微镜和透射显微镜观察复合体系的结构形态^[12-13]。从分子组装角度来讲,KGM 基热可逆凝胶依靠组分间非共价相互作用进行组装,其构筑单元的本质不变。研究 KGM 与其它组分之间如何通过协同效应组装形成稳定有序的高级结构,明确分子结构与体系及凝胶化过程之间的关系,有利于进一步了解和提升 KGM 基热可逆凝胶的性能。本文从分子组装角度综述 KGM 基热可逆凝胶的形成机理,归纳总结 KGM 基热可逆凝胶体系的流变学、凝胶特性和力学性能,为改善 KGM 基热可逆凝胶强度和体系稳定性提供参考。

1 KGM 基热可逆凝胶

天然多糖根据其本身能否形成凝胶可分为凝胶多糖和非凝胶多糖。天然凝胶多糖溶于水中便可得到凝胶,基于得到凝胶的热可逆性及其模量的温度依赖性,可将其细分为以下 4 种类型^[14-16]:

1) 冷致凝胶,多糖溶液仅能在低温下获得凝胶,如卡拉胶、结冷胶、琼脂等;

2) 热致凝胶,多糖溶液仅能在高温下获得凝胶,如纤维素衍生物、可得然胶等;

3) 多糖溶液不仅能在较低温度下获得凝胶,还可在较高温度下获得凝胶,而在中间的温度内呈现出溶液状态,如甲基纤维素和明胶的混合溶液等;

4) 溶液仅在中间某段温度时可获得凝胶,如去半乳糖残基的木葡聚糖等^[9]。

KGM 与凝胶多糖或非凝胶多糖均可通过协同作用形成热可逆凝胶。胶体间的协同增效性在实际应用中非常广泛,它不仅能够节省价格较高多糖的用量,还可获得比单一凝胶更好的应用效果。如 KGM 可与卡拉胶和结冷胶螺旋表面上形成弱连接,抑制卡拉胶和结冷胶分子本身有序结构的形成,继而两者共同形成三维网络,增强其凝胶强度。KGM 与琼脂共混可改善单一琼脂凝胶的脆性,得到硬度和稳定性更佳的凝胶。KGM 与纤维素衍生物共混可形成物理交联的互穿网络,改善凝胶的强度,还可增强复合膜的透光率、力学性能和吸湿性等。

1.1 KGM/卡拉胶复合热可逆凝胶

卡拉胶 (Carrageenan) 是以 1,3- α -D-吡喃半乳糖和 1,4- β -D-吡喃半乳糖作为基本骨架,由线性多糖类硫酸酯盐和 3,6-脱水半乳糖直链聚合物而成的天然高分子聚合物,具有良好的增稠性和胶凝性。根据半酯式硫酸基团的组成和结构,可将卡拉胶分为 7 种,其中以 κ 型 (Kappa) 卡拉胶凝胶性能最好,应用也最广泛。 κ -卡拉胶 (KC) 主要从红藻等海藻中提取,其凝胶性能主要与其化学组成和分子结构有关:在热溶液中,卡拉胶分子以无规卷曲状存在;当溶液温度降低时,卡拉胶分子逐渐向螺旋状转变,形成单螺旋体;当溶液温度继续降低时,卡拉胶分子间形成双螺旋体,双螺旋体聚集组成立体网状结构形成凝胶。

单一的 KC 凝胶存在脆性过大、弹性较小、析水严重等问题^[17-18]。研究发现,葡甘聚糖胶可增加 KC 凝胶的强度和弹性,并能够缓解凝胶脱水收缩的问题^[19]。Sewall 等^[20]的研究表明 KC 和 KGM 两者的协同作用与 KC 中半乳聚糖的硫酸酯含量密切相关。KGM 属于葡甘露聚糖,其酯基在葡甘聚糖主链上非随机分布,且酯基之间的距离与 KC 螺旋聚集体的长度非常吻合^[19],因此两者可通过强氢键结合产生协同作用,形成具有良好力学性能的互穿网络结构 (IPN)^[21],并且凝胶强度在一定程度上随着硫酸酯含量增加而增强。在食品工业中,常将 KGM 加至 KC 凝胶中以降低凝胶的脱水收缩程度和脆性,增加凝胶弹性模量的线性范围^[22-23]。

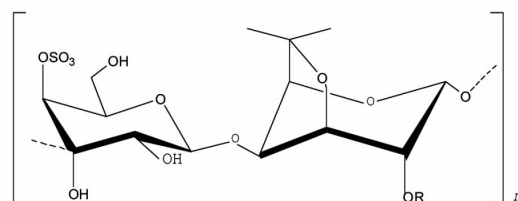


图 2 卡拉胶分子结构式^[24]

Fig.2 Molecular structure formula of carrageenan^[24]

1.2 KGM/琼脂复合热可逆凝胶

琼脂 (Agar) 是一种从红藻中提取的亲水性多糖,主要由 1,3 糖苷键连接的 β -D-吡喃半乳糖和

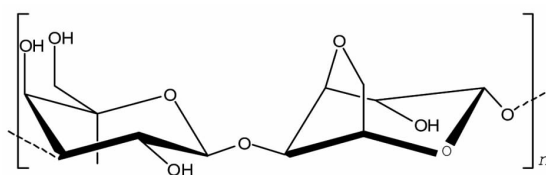
表1 KGM/KC 复合体系的性能研究

Table 1 Study on the properties of KGM/KC composite systems

体系形态	处理条件	研究方法	主要结论	参考文献
复合 溶胶/ 凝胶	共混胶质量浓度 1.0 g/mL, 80 °C 恒温水浴中加热 30 min, 室温放置 6 h	流变特性、凝胶强度、傅里叶红外光谱测试	$m_{KC}:m_{KGM}=5.5:4.5$ 时, G' 和 G'' 最大, 所形成复配胶的凝胶强度最大, 复配体系的储能模量大于纯 KC 和纯 KGM 凝胶	[24]
	共混后在蒸馏水中加热	凝胶强度、溶胶黏度、凝胶溶化温度、傅里叶红外光谱测试	多糖质量浓度为 1 g/mL, $m_{KC}:m_{KGM}=3:2$ 时, 两者协同增效作用最强 且温度为 100 °C, 盐离子浓度为 0.2 mol/L 时, 复合体系凝胶强度达最大值	[5]
	双蒸水中溶解共混后, 分别采用微波和热进行处理	流变特性测定、分子动力学模拟	与加热处理相比, 微波处理后 KGM 与 KC 相互作用发生变化, 且 KC 浓度越高, 二者复合效果越好 微波处理后, KGM 与 KC 配比为 1:2 ($w:w$) 的复配体系具有最佳的流变性; KC 分子中的 OSO_3 基团是 KC 与 KGM 的主要作用位点	[25]
	软件模拟凝胶化过程	模拟力场中分子的能量、介观形貌、凝胶末端距值、界面应力	$m_{KGM}:m_{KC}=3:2$ 时复合凝胶的凝胶强度最大; 随着复配浓度的增加, 分子链缠结更加紧密, 有拓扑缠结的趋势	[8]
	KGM 和 KC 溶解于蒸馏水中后, 与硼酸溶液在 80 °C 共混加热后冷却	傅里叶红外光谱测试、质构测试、动态流变分析	$m_{KGM}:m_{KC}=5:5$ 时, 凝胶的拉伸强度可达 100.2 kPa 复合凝胶具有自修复性能, 在 60 °C 下热处理 30 min, 自修复水凝胶的机械强度可恢复 96.7%	[21]

1,4 糖苷键连接的 3,6-脱水- α -L-吡喃半乳糖或琼脂二糖组成^[26]。琼脂的凝胶化过程是热可逆的, 这与体系内氢键的形成有关: 琼脂加热后在水溶液中以无规卷曲的形式存在, 水溶液冷却的过程中, 琼脂分子链发生聚集重排, 形成螺旋结构, 随后螺旋结构进一步聚集形成琼脂凝胶^[16]。低浓度的琼脂溶液易形成凝胶, 其凝胶热稳定性较好、凝胶力强、切割性好。此外, 琼脂具有优异的生物相容性, 近年来被用于可生物降解包装膜的设计和研发^[27]。

纯琼脂凝胶坚硬易脆, 将 KGM 与琼脂复配可改善纯琼脂凝胶的脆性, 增加其柔性。KGM 与琼脂分子之间的协同作用, 减少了琼脂螺旋结构的聚集, 形成了紧凑的网络结构^[6], 提高了复合体系的稳定性。Qiao 等^[29]将琼脂与 KGM 进行复配制备复合膜, 研究复合膜的多尺度结构、亲疏水性和机械性能, 研究表明琼脂与 KGM 具有良好的相容

图3 琼脂分子结构式^[28]Fig.3 Molecular structure formula of agar^[28]

性, 两者之间存在相互作用, 复合膜不具有可见的微米级相分离特征。Yuan 等^[6]研究发现添加 KGM 可以提高琼脂水凝胶的柔韧性, 且随着 KGM 浓度的增加, 复配体系分子链缠结变得更复杂, 所形成的网络结构更加紧凑, 持水能力更强。同时, KGM 具有出色的溶胀性能, 在溶胀后吸收了大量体积的水。在冻结过程中, 水分子的滞留会形成许多小的冰晶, 从而导致水凝胶的小孔的形成, 这可以为药物的储藏等提供相对较大的空间。

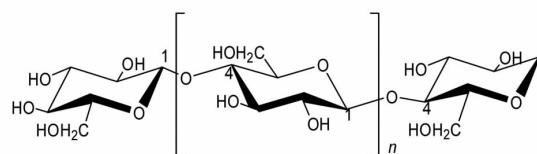
表 2 KGM/琼脂复合体系性能研究

Table 2 Study on the properties of KGM/agar composite systems

体系形态	处理条件	性能研究	主要结论	参考文献
复合溶胶/凝胶	溶胀后分散于蒸馏水中,加热后于 4 °C 冷却	相图、流变特性、析水性、X 射线衍射分析、傅里叶红外光谱分析、扫描电子显微镜	低质量分数(0%~5%)蔗糖共溶质存在时,可显著提高共混体系的 G' 、凝胶结构平均形成速度、凝胶化速度及凝胶化加速度 添加 5% 蔗糖后,活化能值(E_a 值)由 377.12 kJ/mol 降低为 255.49 kJ/mol,超过 5% 后, E_a 值升高	[6],[28]
	在搅拌和加热条件下将两者的混合物加热煮沸,后于 4 °C 冷却过夜	流变测试、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱分析、X 射线衍射分析	添加 KGM 可以显著降低琼脂水凝胶的硬度和刚度。这可能归因于 KGM 与琼脂的相互作用,从而减少了琼脂分子链中螺旋结构的聚集,进而导致网络中的小孔结构的形成。FT-IR、XRD 等分析也表明两种分子之间存在相互作用	[6]
	以不同比例共混后加入 95 °C 水中,溶解后冷却	凝胶强度测试、质构分析	随着 KGM 浓度的增加,复合凝胶的凝胶强度、硬度、黏性、咀嚼性降低,而凝胶温度、凝胶再融温度、凝胶内聚性增加,这说明两种胶体分子之间发生相互作用,使其凝胶性能发生改变	[30]
复合膜	流延法	傅里叶红外光谱分析、扫描电子显微镜、X 射线衍射,小角度 X 射线衍射、机械性能、水接触角	较低的温度(40 °C)和一定的高 KGM 量可提高琼脂/KGM 复合膜的强度和柔韧性	[29]

1.3 KGM/纤维素衍生物复合热可逆凝胶

纤维素是世界上最丰富的可再生天然高分子聚合物,由脱氧葡萄糖单元通过 β -1,4 糖苷键连接而成^[15],其分子组成为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,具有明显的不熔不溶性。分子链除两端各含一个端基外,每个葡萄糖单元中都有 3 个极性羟基,在一定条件下可形成大量分子内和分子间氢键;且纤维素是多环结构,分子链为半刚性链,结晶度高,在结构上具有高度的规整性,具有聚合度高、分子取向性好、化学稳定强等特点^[31-32]。由于纤维素链上含有大量的羟基,因此可通过酯化、氧化、醚化等多种方法对其进行化学改性,得到具有优良应用性能的纤维素衍生物,具有重要的工业潜力^[33]。目前,纤维素衍生物的应用越来越广泛,在食品工业中常用的有甲基纤维素(Methyl cellulose, MC)、羟丙基纤维素(Hydroxy propyl cellulose, HPC)、羟丙基甲基纤维素(Hydroxy propyl methyl cellulose, HPMC)、羧甲基纤维素(Carboxy methyl cellulose, CMC)、乙基纤维素(Ethyl cellulose, EC)等。这些纤维素衍生物均能通过物理交联制

图 4 纤维素分子结构式^[38]Fig.4 Molecular structure formula of cellulose^[38]

备水凝胶,将其与 KGM 进行物理共混可改善 KGM 的应用性能^[31,34-37]。

MC、HPC、HPMC 均为非离子型纤维素衍生物醚,由高度取代的区域(称为“疏水性区域”)和较少取代的区域(称为“亲水性区域”)组成^[39]。CMC 是一种线性水溶性阴离子纤维素衍生物醚,沿疏水主链具有多个亲水性羧基,也具有两性。而 EC 为一种半结晶纤维素聚合物衍生物,是一种水不溶性高分子材料。在 KGM 分子中,甘露糖单元由于其顺式构型而表现出憎水性,其含量越高, KGM 溶解性越差,同时在分子链中形成以甘露糖单元相互连接的不含侧链区域的机率越高。KGM 的此种结构容易被螺旋分子链结构的纤维素混合

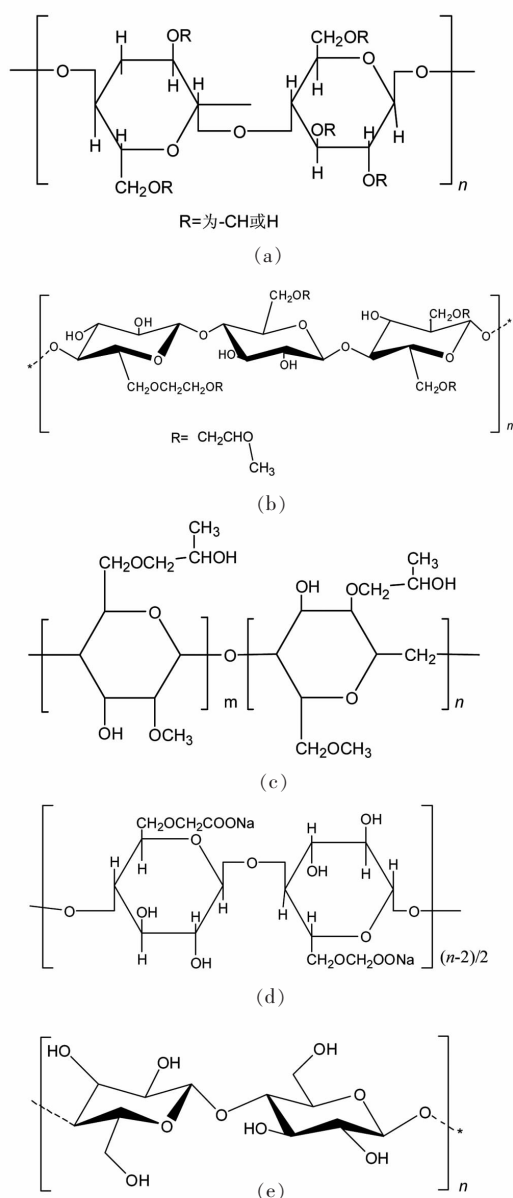


图5 MC(a)^[40]、HPC(b)^[33]、HPMC(c)^[34]、CMC(d)^[41]、EC(e)^[42]分子结构式

Fig.5 Molecular structure formula of methyl cellulose (a)^[40], hydroxy propyl cellulose (b)^[33], hydroxy propyl methyl cellulose (c)^[34], carboxyl methyl cellulose (d)^[41] and ethyl cellulose (e)^[42]

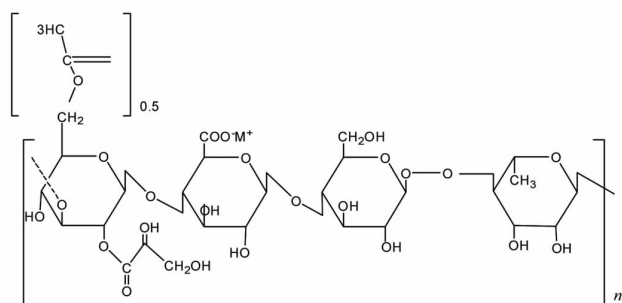
醚所取代,从两者的分子结构上来看,二者的分子链都具有一定的柔性,两者共混后分子间可形成类似于螺旋状的结构,当很多链都缠结到一起时,可形成互穿网络的结构^[34]。

国内外对于MC与KGM物理共混后所得凝胶和复合膜的相容性、微观结构、力学性能、孔隙

形态均作了很多研究^[43-46]。研究表明,MC与KGM复配能够有效地抑制KGM凝胶的热可逆性和分子团聚现象,并且两者之间通过氢键作用形成了结构更致密、热稳定性更好的凝胶^[43]。HPC分子中存在大量的羟基,有很强烈的自聚集趋势,能够形成物理交联的凝胶网络结构^[47-48]。研究表明,一定浓度的KGM与HPC复配制成的复合膜,质地均匀、网络结构清晰。与KGM和HPC各自的单一膜相比,KGM/HPC复合膜的力学性能、吸湿性、透光性都得到了改善^[49]。HPMC与KGM复配体系中,KGM分子链上未被取代的甘露糖单元可与HPMC分子链上憎水性基团 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_n$ 通过疏水作用形成弱交联的疏水缔合区域,形成以HPMC分子为骨架并与KGM分子相连接的结构。该结构可以缓解KGM分子在高温条件下的降解行为,还可以延缓和部分阻止HPMC热凝胶化作用^[50]。在碱性条件下,CMC分子上的羧基通常以羧甲基纤维素钠(Na-CMC)的形式存在,CMC含有大量的羟基和羧基等亲水性基团,能够与KGM分子形成氢键相互作用^[51-54]。Li等^[37]、Wu等^[41]和Xiao等^[55]将KGM与EC共混后制成乳液和复合膜,研究共混体系的相变行为、流变特性、微观结构以及机械性能等。结果表明,KGM/EC乳液稳定且无相分离现象,两者通过氢键相互作用,在水油界面形成分子组装网络结构,同时复合体系的疏水性能和机械性能有所提高。

1.4 KGM/结冷胶复合热可逆凝胶

结冷胶(Gellan gum, GG)是一种线性阴离子多糖,具有平行双螺旋结构,主链由 β -1,3-D-葡萄糖 β -1,4-D-葡萄糖醛酸 β -1,4-D-葡萄糖和 α -1,4-D-L-鼠李糖组成。天然GG的葡萄糖单元上含有的酰基影响GG的凝胶特性:低酰基GG可产生牢固的非弹性的和脆性凝胶^[56]。它既可形成热可逆凝胶,类似于琼脂和明胶,也能形成盐诱导的凝胶,类似于海藻胶和卡拉胶,这些性质使GG的应用具有多样性^[57]。Okamoto等^[58]通过动态或静态光散射技术研究发现GG溶胶-凝胶的转变过程符合渗滤模型(Percolation model)。在凝胶化过程中,GG显示出从无序状态(单链)到有序状态(双链)的转变。处于有序状态的GG分子刚性较强,其持久长度(Persistence length)为98 nm,回转

图 6 结冷胶分子结构式^[59]Fig.6 Molecular structure formula of gellan gum^[59]

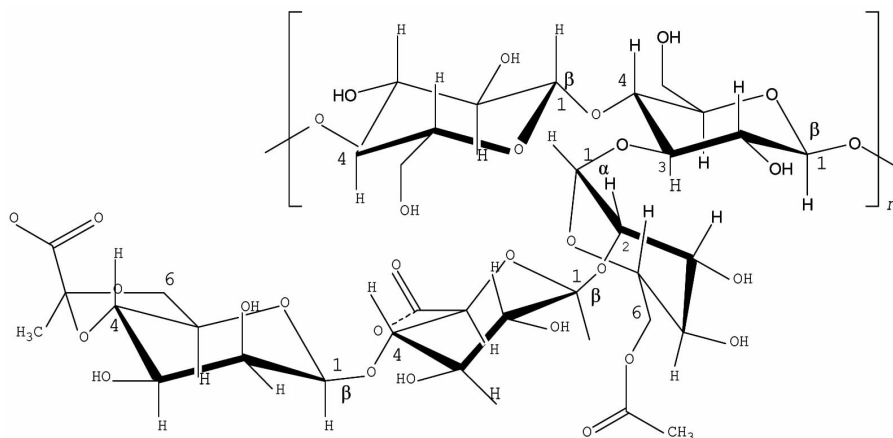
半径约为 100 nm,在较低质量浓度下(0.1 g/mL)也能够相互缠结形成凝胶结构。

随着对天然大分子高聚物研究的增多,结冷胶凝胶以及与 KGM 复合凝胶的研究也逐步受到关注。Mei 等^[60]的研究表明 GG 与 KGM 共混体系为假塑性流体,两种聚合物的分子链可通过缠结或范德华相互作用形成物理交联点,这些交联点处于动态偏离-重建平衡状态。双螺旋构象的 GG 分子与 KGM 之间发生协同相互作用,在较低温度(例如 25 °C)下,KGM 分子附着在 GG 螺旋表

面上形成弱连接,抑制结冷胶分子本身有序结构的形成,继而两者共同形成三维网络。Nishinari 等^[61]采用动态黏弹测试和差示扫描量热法对 KGM 和 GG 共混体系内两者相互作用进行了研究。研究发现,GG/KGM 复合物的模量与温度、频率有关,对 KGM 的分子质量有很强的依赖性。徐潇^[57]和 Xu 等^[62]研究了 KGM 和 GG 复合膜的结构和流变特性,研究表明两者在一定化学剂量比的条件下存在物理相互作用,纯溶胶和共混体系均呈现出非牛顿流体特征。

1.5 KGM/黄原胶复合热可逆凝胶

黄原胶(Xanthan gum, XG)是一种天然多糖,由 β -1,4键连接的D-葡萄糖基主链及2个D-甘露糖和1个D-葡萄糖醛酸组成的三糖侧链交替连接而成,侧链绕主链骨架反向缠绕,通过氢键维系形成棒状双螺旋结构。棒状双螺旋结构间靠微弱的非极性共价键结合形成螺旋复合体^[63]。天然状态的黄原胶具有较为规整的双螺旋结构,经长时间加热,其螺旋链将伸展成无序的卷曲状,冷却后,其卷曲链和螺旋链共存于体系中^[64]。

图 7 黄原胶分子结构式^[65]Fig.7 Molecular structure formula of xanthan gum^[65]

KGM 与黄原胶在单独存在的情况下均不能形成凝胶,属非凝胶性多糖。KGM 与黄原胶在一定条件下复配能够形成凝胶,并显现出协同增效作用。倪俊杰等^[65]、陈文平等^[66]、曾瑞琪等^[67]将 KGM 与黄原胶进行复配,发现 KGM 与黄原胶质量比为 3:7 时,复配凝胶的黏度最高,且黏度随温度的升高而下降。倪俊杰等^[65]采用数学拟合对黄原胶和

KGM 不同配比凝胶的储能模量随总质量分数的变化进行分析,发现复合凝胶的储能模量随总质量分数的变化情况符合 power-law 模型。当 KGM 含量适当增加时,黄原胶侧链与 KGM 分子中的葡甘聚糖发生相互穿插,从而能形成较为致密的微观网络结构,因此使得复配体系的抗剪切性能有一定程度的提高。当 KGM 与黄原胶复配比为 3:7

时,两者的协同作用最大,凝胶强度最强。当KGM与黄原胶复配比在1:9~4:6之间时,幂律系数 n 随KGM含量的增加而减小,说明在此复配比范围内黄原胶对复配凝胶起主导作用;当两者复配比高于4:6时, n 值随KGM含量的增加而增加,说明KGM对复配凝胶起主导作用。

KGM/黄原胶复合凝胶体系中两者的协同作用受电解质的影响,Williams等^[68]将黄原胶分别与KGM和刺槐豆胶复配形成热可逆凝胶,在没有电解质的情况下,KGM与杂乱无序的黄原胶链发生相互作用,而当 0.04 mol/dm^3 NaCl存在时,KGM能够与有序的黄原胶链相互作用,刺槐豆胶在有电解质存在的情况下均与有序的黄原胶链发生相互作用。Gaio等^[69]通过圆二色谱和差示扫描量热法研究了黄原胶和KGM分别在溶液和凝胶相中的协同作用。通过圆二色性检测到的大分子复合物在溶液中有序区域的熔化温度与相应的凝胶相熔化温度一致,表明负责黄原胶/KGM凝胶形成的连接区的前体是有序状态组织的部分侧链。Fitzpatrick等^[70]通过改变黄原胶的精细结构来控制黄

原胶/KGM混合凝胶的性质,研究表明黄原胶由于分子缔合而与KGM形成热可逆凝胶,该凝胶在水中比在电解质存在下强度更强,并且凝胶强度按照去乙酰化的黄原胶/KGM>黄原胶/KGM的顺序降低。

1.6 KGM与刺槐豆胶复配

刺槐豆胶(Locust bean gum, LBG)又称槐豆胶、洋豆胶、角豆胶,是从刺槐树种子胚乳中提取的一种植物多糖胶^[71]。LBG以 β -D-1,4糖苷键连接的甘露糖为主链,在某些D-甘露糖基的1 \rightarrow 6位上连接一个 β -D-吡喃半乳糖,且半乳糖与甘露糖的比例为1:4^[72]。LBG本身无法形成凝胶,由于在其分子构架上有相对较多的未被取代的甘露糖基能与其它天然胶(如卡拉胶、黄原胶、瓜尔豆胶等)形成复合体,得以形成或加强凝胶作用。槐豆胶与其它天然胶复配产生协同增效作用,可大大增加其黏度、凝胶能力及强度^[71-76]。在工业生产中常常将LBG与KGM以及黄原胶、卡拉胶等多糖复配来增加其黏度、凝胶性、弹性等,从而扩大食品胶的使用范围并提高使用性能。

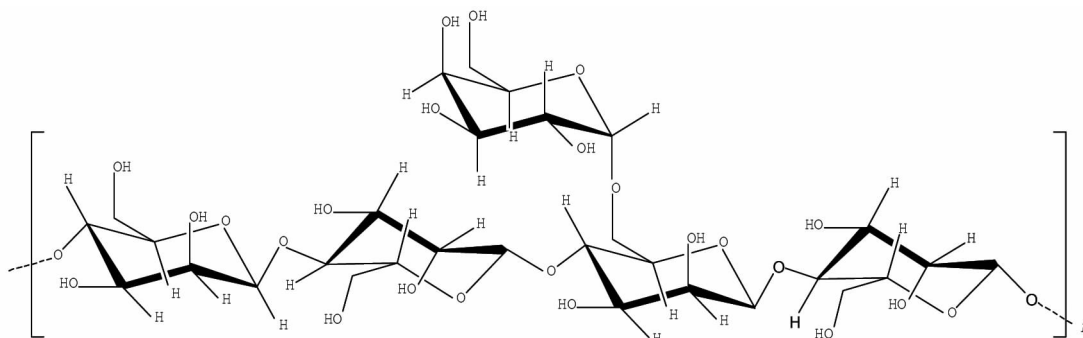


图8 LBG分子结构式^[71]

Fig.8 Molecular structure formula of locust bean gum^[71]

LBG分子表现出具有D-甘露糖基残基的线性主链的嵌段结构,称为“平滑区域”,D-半乳糖基短残基与聚合物主链结合的区域称为“毛状区域”^[77]。有研究对刺槐豆胶水溶胶的流变学性质进行表征,结果显示:刺槐豆胶水溶胶是一种非牛顿流体,属于假塑性流体中的触性流体。郭肖^[72]对刺槐豆胶与黄原胶、卡拉胶、瓜尔豆胶、海藻酸钠、KGM和罗望子胶等复配胶的流变学性质进行表征。结果表明,刺槐豆胶与黄原胶、卡拉胶、瓜尔豆胶复配产生“1+1>2”的协同作用;与海藻酸钠产生

“1<1+1<2”的协同作用;与KGM和罗望子胶产生“1+1<1”的拮抗作用。Sewall等^[20]、Tom等^[78]、Kun等^[79]研究了LBG-KC-KGM三元复配体系的流变特性以及凝胶特性,研究发现LBG与KC、KC与KGM之间均具有协同作用,而三者的复配没有发生新的相互作用,仅是LBG与KC和KC与KGM两组分凝胶效果的综合。

2 结论

KGM基凝胶具有生物降解性高、生物相容性

好、环境响应性敏锐、固液共存等众多优势,因而成为众多科学工作者研究的焦点,被广泛应用于食品行业、医药领域、化工行业和功能材料等方面。KGM 基热可逆凝胶的应用性能很大程度上取决于复合体系中不同组分间的分子相互作用,因此本文从分子组装的角度出发,综述了 KGM 分别与卡拉胶、琼脂、纤维素衍生物、结冷胶、黄原胶和刺槐豆胶形成热可逆凝胶的协同增效作用机理及相关性能研究,旨在为改善 KGM 基热可逆凝胶强度和体系稳定性提供参考。

参 考 文 献

- [1] 谭燕, 刘曦, 袁芳. 魔芋葡甘聚糖的结构、性质及其在食品中的应用[J]. 中国调味品, 2019, 44(2): 168-174, 178.
TAN Y, LIU X, YUAN F. Structure, properties of konjac glucomannan and its application in food industry[J]. China Condiment, 2019, 44(2): 168-174, 178.
- [2] YANG D, YUAN Y, WANG L, et al. A review on konjac glucomannan gels: Microstructure and application[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(11): 2250.
- [3] 孟凡冰, 刘达玉, 李云成, 等. 魔芋葡甘聚糖的结构、性质及其改性研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(22): 394-400.
MENG F B, LIU D Y, LI Y C, et al. Research progress of the structures, properties and modifications of konjacglucomannan[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(22): 394-400.
- [4] 刘瑞雪, 李义梦, 樊晓敏, 等. 魔芋葡甘聚糖基水凝胶的研究进展[J]. 轻工学报, 2018, 33(3): 16-29.
LIU R X, LI Y M, FAN X M, et al. Research progress of konjac glucomannan-based hydrogels[J]. Journal of Light Industry, 2018, 33(3): 16-29.
- [5] 何东保, 彭学东, 詹东风. 卡拉胶与魔芋葡甘聚糖协同相互作用及其凝胶化的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001(2): 28-30, 38.
HE D B, PENG X D, ZHAN D F. Study on synergistic interaction and gelation of carrageenan and amorphophalloglucomennan[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2001(2): 28-30, 38.
- [6] YUAN Y, WANG L, MU R J, et al. Effects of konjac glucomannan on the structure, properties, and drug release characteristics of agarose hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 190: 196-203.
- [7] 姚闰娜. 魔芋葡甘聚糖凝胶研究进展及其问题[J]. 中国食品学报, 2011, 11(9): 181-187.
YAO M N. Research advances in konjac glucomannan gel and its problem[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(9): 181-187.
- [8] 傅丽群. 葡甘聚糖分子链动力学及凝胶稳定性[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
FU L Q. Molecular strand dynamics and gel stability of glucomannan[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.
- [9] 丛峰松, 张洪斌, 张惟杰, 等. 天然大分子食品水溶胶的增稠性、粘弹性和协同作用[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 195-199.
CONG F S, ZHANG H B, ZHANG W J, et al. Review on thickening viscoelasticity, gelation and synergistic interaction of natura macromolecule hydrocolloids[J]. Food Science, 2004, 25(1): 195-199.
- [10] WALSTRA P. Physical chemistry of foods[M]. Wageningen: Wageningen University and Research, 2003: 243-315.
- [11] THAKHIEW W, DEVAHASTIN S, SOPONRONNARIT S. Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(2): 216-224.
- [12] 蒋明峰. 魔芋葡甘聚糖/可得然胶流变学特性的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2016.
JIANG M F. Rheological properties of konjac glucomannan/curdlan sol[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2016.
- [13] 邓荣华. 魔芋葡甘聚糖与可得然胶共混的凝胶性能及其应用研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
DENG R H. Study on gel performance and application of konjac glucomannan/curdlan[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2012.
- [14] CAO Y, MEZZENGA R. Design principles of food gels[J]. Nature Food, 2020, 1(2): 106-118.
- [15] NISHINARI K, TAKAHASHI R. Interaction in polysaccharide solutions and gels[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003, 8(4/5): 396-400.

- [16] BANERJEE S, BHATTACHARYA S. Food gels: Gelling process and new applications[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2012, 52(4): 334-346.
- [17] SANGFAI T, TANTISHAIYAKUL V, HIRUN N, et al. Preparation and characterization of κ -carrageenan and xyloglucan blends for sustained release of a hydrophilic drug[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(7): 1647-1661.
- [18] 熊波. 魔芋葡甘聚糖片段/卡拉胶共混机制及特性的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
XIONG B. Studies on mechanism and characteristics of konjacglucomannan fraction/carrageenan blend system[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013.
- [19] IMESON A. Food stabilisers, thickeners and gelling agents carrageenan[M]. New Jersey: Wiley-Blackwell Pub., 2009: 38-40.
- [20] SEWALL C J. Gelling interactions of phycocolloids extracted from red algae with a galactomannan from locust bean and a glucomannan from konjac tuber[J]. *Kluwer Academic Publishers*, 1992, 4(4): 347-351.
- [21] CHEN Y L, SONG C Z, LV Y, et al. Konjac glucomannan/ κ carrageenan interpenetrating network hydrogels with enhanced mechanical strength and excellent self-healing capability[J]. *Polymer*, 2019, 184: 121913.
- [22] 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 κ -carrageenan blends[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 1165-1171.
- [23] BRENNER T, WANG Z, ACHAYUTHAKAN P, et al. Rheology and synergy of κ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 754-760.
- [24] 魏玉. κ -卡拉胶的凝胶化作用及其与魔芋胶协同作用特性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2010.
WEI Y. Study on gel properties and synergistic effect of κ -carrageenan and konjac gum[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2010.
- [25] 温成荣, 傅丽群, 谢丙清, 等. 基于稳定体系的魔芋葡甘聚糖与卡拉胶作用位点的研究[J]. *食品科学技术学报*, 2014, 32(5): 21-26.
WEN C R, FU L Q, XIE B Q, et al. Studies on konjac glucomannan and carrageenan interaction sites based on stable system[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 32(5): 21-26.
- [26] LAHAYE M, ROCHAS C. Chemical structure and physico-chemical properties of agar[J]. *Hydrobiologia*, 1991, 221(1): 137-148.
- [27] WANG L F, RHIM J W. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films[J]. *Int J Biol Macromol*, 2015, 80: 460-468.
- [28] 朱建华, 邹秀容, 丘秀珍, 等. 蔗糖共溶质对琼脂-魔芋胶共混体系溶胶-凝胶转变过程流变学性质及结构形成动力学的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 9.
ZHU J H, ZOU X R, QIU X Z, et al. Effects of sucrose addition as cosolute on the rheological properties and structure formation kinetics of agar/konjac blends during sol-gel transition[J]. *Food Science*, 2019, 40(12): 9.
- [29] QIAO D L, TU W Y, ZHONG L, et al. Microstructure and mechanical/hydrophilic features of agar-based films incorporated with konjac glucomannan[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(12): 1952.
- [30] 李海燕. 琼脂/魔芋胶复配的理化性质及力学性能研究[J]. *现代食品*, 2020(5): 202-203, 213.
LI H Y. Study on physicochemical properties and mechanical properties of agar/konjac gum compound[J]. *Modern Food*, 2020(5): 202-203, 213.
- [31] BOCHEK A M. Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(11): 1711-1719.
- [32] HINTERSTOISSER B, SALMÉN L. Application of dynamic 2D FTIR to cellulose[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2000, 22(1): 111-118.
- [33] DEMIRCAN D, ZHANG B. Facile synthesis of novel soluble cellulose-grafted hyperbranched polymers as potential natural antimicrobial materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 157: 1913-1921.
- [34] 赵佳佳. 羟丙基甲基纤维素/魔芋葡甘聚糖水溶性包装薄膜的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
ZHAO J J. Preparation and properties of hydroxypropyl methyl cellulose/konjac glucomannan water-soluble packaging film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018.

- [35] 万力, 肖满, 倪学文, 等. 魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素共混成膜机理的研究[J]. 湖北工业大学学报, 2016, 31(1): 81-84.
WAN L, XIAO M, NI X W, et al. Interaction of konjac glucomannan and ethyl cellulose in film-forming process[J]. Journal of Hubei University of Technology, 2016, 31(1): 81-84.
- [36] 刘子奇, 王林, 王维海, 等. α -纤维素/魔芋葡甘聚糖复合水凝胶的制备及其性能[J]. 精细化工, 2018, 35(7): 1131-1135, 1143.
LIU Z Q, WANG L, WANG W H, et al. Preparation and properties of α -cellulose/konjac glucomannan composite hydrogels[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(7): 1131-1135, 1143.
- [37] LI X, JIANG F T, NI X W, et al. Preparation and characterization of konjac glucomannan and ethyl cellulose blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 229-236.
- [38] 许孟杰. 纤维素基水凝胶的制备及其吸附重金属离子和释药性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
XU M J. Synthesis of hydrogels based on cellulose and their adsorption properties for heavy metal ions and drug release[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [39] ARISZ P W, KAUIW H J J, BOON J J. Substituent distribution along the cellulose backbone in O-methylcelluloses using GC and FAB MS for monomer and oligomer analysis[J]. Carbohydrate Research, 1995, 271(1): 1-14.
- [40] 张宁, 隋思瑶, 王亚静, 等. 魔芋葡甘聚糖-甲基纤维素可食膜的制备及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(16): 302-307.
ZHANG N, SUI S Y, WANG Y J, et al. Study on preparation and performance of konjac glucomannan/methylcellulose edible films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(16): 302-307.
- [41] WU K, ZHU Q, QIAN H, et al. Controllable hydrophilicity-hydrophobicity and related properties of konjac glucomannan and ethyl cellulose composite films[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79: 301-309.
- [42] 郑坤, 赵娇娇, 陈莹, 等. 高力学强度羟乙基纤维素/聚丙烯酰胺复合水凝胶的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 6-11.
ZHENG K, ZHAO J J, CHEN Y, et al. Preparation of high mechanical strength hydroxyethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(11): 6-11.
- [43] 张宁. 改性魔芋葡甘聚糖-甲基纤维素可食膜的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
ZHANG N. Study on modified konjac glucomannan-methylcellulose edible films[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [44] YANG G, ZHANG L N, YAMANE C, et al. Blend membranes from cellulose/konjac glucomannan cuprammonium solution[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 139(1): 47-56.
- [45] YANG G, XIONG X, ZHANG L. Microporous formation of blend membranes from cellulose/konjac glucomannan in NaOH/thiourea aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 201(1): 161-173.
- [46] LI B, XU Z, XIE B J. Preparation and temperature effect on the swelling behavior of konjac glucomannan-methylcellulose blend film [J]. European Food Research & Technology, 2006, 223(1): 132-138.
- [47] 易丽. 低取代羟丙基纤维素/大豆分离蛋白复合凝胶与复合海绵的构建及评价[D]. 武汉: 武汉大学, 2017.
YI L. Fabrication and evaluation of low-substituted hydroxypropyl cellulose/soy protein isolate composite hydrogel and composite sponges[D]. Wuhan: Wuhan University, 2017.
- [48] 柳晓艳. 羟丙基纤维素基水凝胶的制备及性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2015.
LIU X Y. Study on preparation and properties of hydroxypropyl cellulose-based hydrogel [D]. Hefei: Anhui University, 2015.
- [49] 庞冬梅, 黄少玲, 吴宇梅, 等. 羟丙基纤维素/魔芋葡甘聚糖共混膜的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2014(7): 65-67.
PANG D M, HUANG S L, WU Y M, et al. Preparation and property of hydroxypropyl cellulose/konjac glucomannan composite films[J]. New Chemical Materials, 2014(7): 65-67.
- [50] 李博, 邵自强. 羟丙基甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖复配体系相互作用的研究[J]. 高分子学报, 2010, 41(4): 395-400.
LI B, SHAO Z Q. Study on the interaction between hydroxypropylmethylcellulose and konjac glucomannan mixture[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 41(4): 395-400.

- [51] 唐蓓, 罗学刚. 羧甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖复配溶胶研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(2): 114-117.
TANG B, LUO X G. Study on the property of carboxymethyl cellulose-konjac glucomannan mixed sol[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(2): 114-117.
- [52] 徐焱春, 丁保森, 徐振明, 等. 魔芋葡甘聚糖与羧甲基淀粉复配凝胶稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(23): 286-288.
XU Y C, DING B M, XU Z M, et al. Study on stability of gel which mixes konjac glucomannan with carboxymethyl starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(23): 286-288.
- [53] CHENG L H, KARIM A A, NORZIAH M H, et al. Modification of the microstructural and physical properties of konjac glucomannan-based films by alkali and sodium carboxymethylcellulose[J]. Food Research International, 2002, 35(9): 829-836.
- [54] CHENG L H, KARIM A A, SEOW C C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid[J]. Food Chemistry, 2008, 107(1): p.411-8.
- [55] XIAO M, WAN L, CORKE H, et al. Characterization of konjac glucomannan-ethyl cellulose film for mation via microscopy[J]. Int J Biol Macromol, 2016, 85: 434-441.
- [56] LIN K W, HUANG H Y. Konjac/gellan gum mixed gels improve the quality of reduced-fat frankfurters[J]. Meat Science, 2003, 65(2): 749-755.
- [57] 徐潇. 魔芋葡甘聚糖/结冷胶共混材料的结构、流变性及释放性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
XU X. Study on the structure, rheology and release of konjac glucomannan/gellan gum blend materials[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007.
- [58] OKAMOTO T, KUBOTA K. Sol-gel transition of polysaccharide gellan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30(2): 149-153.
- [59] 高学秀, 丛爽, 宋爽, 等. 魔芋葡甘聚糖与低酰基结冷胶共混溶液的性质研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(12): 81-85.
GAO X X, CONG S, SONG S, et al. Analysis of solution properties of konjac glucomannan and low-acyl gellan gum blends[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(12): 81-85.
- [60] MEI T, XU X Y, LI B, et al. Synergistic interaction of konjac glucomannan and gellan gum investigated by rheology and texture analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2): 1363-1370.
- [61] NISHINARI K, MIYOSHI E, TAKAYA T, et al. Rheological and DSC studies on the interaction between gellan gum and konjac glucomannan[J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 30(2/3): 193-207.
- [62] XU X, LI B, KENNEDY J F, et al. Characterization of konjac glucomannan-gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(2): 192-197.
- [63] JANSSON P E, KENNE L, LINDBERG B. Structure of the extracellular polysaccharide from xanthomonas campestris[J]. Carbohydrate Research, 1975, 45(1): 275-282.
- [64] 侯团伟, 张虹, 毕艳兰, 等. 食品胶体的凝胶机理及协同作用研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(23): 347-353.
HOU T W, ZHANG H, BI Y L, et al. Recent progress in gelation mechanism and synergistic interaction of common gums[J]. Food Science, 2014, 35(23): 347-353.
- [65] 倪俊杰, 曹连鹏, 傅玉颖, 等. 魔芋葡甘聚糖与黄原胶复配凝胶的协同作用及其流变特性[J]. 中国食品学报, 2018, 18(10): 58-68.
NI J J, CAO L P, FU Y Y, et al. The synergy of mixed gels of konjac glucomannan and xanthan and its rheological behavior[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(10): 58-68.
- [66] 陈文平, 江贵林, 汪超, 等. 魔芋葡甘聚糖/黄原胶/海藻酸钠复合凝胶的制备表征及肠溶释药性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 137-140.
CHEN W P, JIANG G L, WANG C, et al. KGM/XAN/ALG complex gel of drug-release in succus entericus[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(8): 137-140.
- [67] 曾瑞琪, 李苇舟, 赵欣, 等. 魔芋胶-黄原胶复配体系流变学特性及其凝胶形成动力学分析[J]. 食品科学, 2018, 39(9): 39-46.
ZENG R Q, LI W Z, ZHAO X, et al. Rheological properties and gelation kinetics of konjac gum-xanthan gum mixtures[J]. Food Science, 2018, 39(9): 39-46.
- [68] WILLIAMS P, DAY D H, LANGDON M, et al.

- Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans[J]. *Food Hydrocolloids*, 1991, 4(6): 489–493.
- [69] GAIO P, ESTER C. Xanthan and glucomannan mixtures synergistic interactions and gelation [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(3): 498–504.
- [70] FITZPATRICK P, MEADOWS J, RATCLIFFE I, et al. Control of the properties of xanthan/glucomannan mixed gels by varying xanthan fine structure[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(2): 1018–1025.
- [71] 魏燕霞, 谢瑞, 郭肖, 等. 刺槐豆胶与黄原胶复配体系的流变性[J]. *食品科学*, 2017, 38(1): 149–153.
- WEI Y X, XIE R, GUO X, et al. Rheological properties of locust bean gum and xanthan gum mixed system[J]. *Food Science*, 2017, 38(1): 149–153.
- [72] 郭肖. 刺槐豆胶及其复配胶流变学性质的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2013.
- GUO X. Study on rheological properties of locust bean gum and its complex gums[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2013.
- [73] LUNDIN L, HERMANSSON A M. Supermolecular aspects of xanthan–locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1995, 26(2): 129–140.
- [74] 郭杰, 郭肖, 张朝阳, 等. 刺槐豆胶/瓜尔豆胶复合体系的流变学性质研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(14): 40–45.
- GUO J, GUO X, ZHANG C Y, et al. Studies on the rheological properties of locust bean gum (LBG) and guar gum (GG) mixed system[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(14): 40–45.
- [75] 陈璐, 王兴娜, 李文芳, 等. κ -卡拉胶与刺槐豆胶复配胶的流变学特性研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(22): 108–111, 115.
- CEHN L, WNAG X N, LI W F, et al. Study on rheological properties of the κ -carrageenan gum and locust bean gum complex[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(22): 108–111, 115.
- [76] DOUBLIER J L, LAUNAY B. Rheology of galactomannan solutions: Comparative study of guar gum and locust bean gum[J]. *Journal of Texture Studies*, 2007, 12(2): 151–172.
- [77] VIEIRA M C, GIL A M. A solid state NMR study of locust bean gum galactomannan and konjac glucomannan gels[J]. Elsevier Ltd, 2005, 60(4): 439–448.
- [78] TOM B, ZHENG W, PIYADA A, et al. Rheology and synergy of κ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels [J]. *Pubmed*, 2013, 98(1): 754–760.
- [79] KUN Y, ZHENG W, TETSUYA N, et al. The effect of degradation on κ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels at acidic pH [J]. *Pubmed*, 2013, 98(1): 744–749.

Research Progress on the Konjac Glucomannan-based Thermoreversible Gels

Shi Wenjuan^{1,2}, Miao Likun², Sun Weiwei², Qiao Dongling¹, Jiang Fatang¹, Chen Sheng^{2*}

(¹School of Biological Engineering and Food, Hubei University of Technology, Wuhan 430068

²Wuhan Yellow Crane Tower New Material Technology Development Co. Ltd., Wuhan 430000)

Abstract Konjac glucomannan (KGM) gel has good biodegradability, biocompatibility, environmental sensitivity, water retention, water absorption, antibacterial and other special properties, so it is widely used in the food industry, medicine and chemical industry, functional materials and other fields. However, conventional KGM gels using a single gelling agent have limitations such as low cohesion, weak mechanical properties and structural integrity, insufficient stability to processing and storing, unacceptable appearance, short shelf life, and obvious dehydration shrinkage. KGM based thermal reversible gel is formed by blending KGM with other polysaccharides. This gel with better stability and higher elasticity is formed through strong cooperative interaction between the molecules. Based on the point of molecular assembly, this paper reviewed the synergistic effect between KGM and other polysaccharide (carrageenan, agar, cellulose derivatives, gellan gum, locust bean gum and xanthan) and the mechanism of the thermal reversible gel formation, aimed at improving the strength of KGM based thermal reversible gels and their stability. This work may provide some reference to extend its application range.

Keywords konjac glucomannan; thermoreversible gel; molecular assembly; microstructure; gel property