

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.02.008

庞杰, 刘微, 孙远明, 等. 魔芋葡甘聚糖微粒的力学稳定机制研究探索[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(2): 59-67.

PANG J, LIU W, SUN Y M, et al. Mechanical stability mechanism of konjac glucomannan grain state based on molecular stiffness and flexibility[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(2): 59-67.

魔芋葡甘聚糖微粒的力学稳定 机制研究探索

庞杰¹, 刘微¹, 孙远明², 莫新元¹, 王林³, 蒋学宽⁴, 李晶⁵, 张辉⁶

(1. 福建农林大学 食品科学学院, 福建 福州 350007;

2. 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642;

3. 清华大学 航天航空学院, 北京 100084;

4. 中国园艺学会魔芋协会, 重庆 400716;

5. 华中农业大学 食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070;

6. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310020)

摘要:魔芋葡甘聚糖(KGM)是来源于我国特产资源——魔芋球茎中的水溶性天然植物多糖,具有良好的吸水性和增稠性等。由于KGM结构复杂、分子量大、特征基团乙酰基亲水性强,机械性能差,限制了其应用。魔芋葡甘聚糖微粒分子链的刚柔性可能会对其微粒状态的力学稳定造成影响。这种奇特分子刚柔性可能是由于分子链的动态变化形成了具有稳定性的KGM微粒。推测分子刚柔性结构变化可以改善KGM微粒分子链的稳定性,得到力学稳定性较好的完整KGM微粒。深入解析“KGM微粒分子刚柔性结构→分子刚柔性结构对KGM微粒力学稳定性影响→分子动力学模拟交互可视分析→实验验证及模型评价→增强KGM力学性能”这个研究过程,揭示魔芋葡甘聚糖微粒状态结构形成的力学稳定机制及其分子刚柔性调控行为,通过计算机模拟进行动态调控,探讨两者之间的关系,旨在揭示魔芋葡甘聚糖微粒状态的力学稳定机制,为后续魔芋微粒在加工过程中所面临的瓶颈问题以及其分子刚柔性调控奠定理论基础。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 力学稳定性; 结构; 机械力作用; 凝胶

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)02-0059-09

网络首发时间: 2022-02-18 10:19:16

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220217.1734.002.html>

Mechanical Stability Mechanism of Konjac Glucomannan Grain State Based on Molecular Stiffness and Flexibility

PANG Jie¹, LIU Wei¹, SUN Yuan-ming², MO Xin-yuan¹, WANG Lin³,
JIANG Xue-kuang⁴, LI Jing⁵, ZHANG Hui⁶

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350007, China;

2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China;

3. School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

收稿日期: 2022-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(31772045)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 31772045)

作者简介: 庞杰, 男, 1965年出生, 博士, 研究员, 院长, 研究方向为魔芋葡甘聚糖的结构与功能等相关性研究工作。E-mail: pang3721941@163.com.

4. Konjac Association of China Horticultural Society, Chongqing 400716, China;
5. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China;
6. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310020, China)

Abstract: Konjac glucomannan (KGM) is a water-soluble natural plant polysaccharide from Konjac tubers, a special resource in China. It has good water absorption and thickening properties. Due to the complex structure, large molecular weight, and strong hydrophilicity of the characteristic acetyl group, KGM-based materials have poor moisture barrier properties and poor mechanical properties, further limiting their applications. In the early stage, it was found that the rigidity and flexibility of Konjac glucomannan particle molecular chain may affect the mechanical stability of its grain state. This strange molecular rigidity and flexibility may be due to the dynamic change of molecular chain to form stable KGM particles. It is speculated that the change of molecular rigid and flexible structure can improve the stability of molecular chain of KGM particles and obtain KGM particles with good mechanical properties. This paper will deeply analyze the research process of "KGM particle molecular rigidity and flexible structure → effect of molecular rigidity and flexible structure on KGM particle mechanical stability → molecular dynamics simulation interactive visual analysis → experimental verification and model evaluation → strengthening the mechanical properties of KGM based materials". The mechanical stability mechanism of Konjac glucomannan particle state structure formation and its molecular rigidity and flexible regulation behavior were revealed. The dynamic regulation was carried out by computer simulation to explore the relationship between them. The purpose is to reveal the mechanical stability mechanism of Konjac glucomannan particle state and lay a theoretical foundation for the bottleneck problem faced by Konjac refined powder in the processing process and its molecular stiffness and flexibility regulation.

Key words: konjac glucomannan; mechanical stability; structure; mechanical force; gel

我国是世界上最大的重要特种蔬菜魔芋生产国和出口国^[1],它是唯一大量含有魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan,简称“KGM”)的特产资源植物(图1),KGM已有2000多年的食用和医用历史,其总产量占全球80%以上^[2]。KGM是从魔芋球茎异细胞中提取的一种天然高分子多糖,是独特的营养健康的重要食品辅料,营养健康的食品及其辅料是实现我国国民健康战略的最佳载体;尤其在2020年突发的新冠疫情使消费者健康意识提升,对优质营养健康的食品及其原辅料需求量大幅增加。随着消费者健康意识的提升,对优质营养健康食品及其原辅料的需求量大幅增加。研发低碳、节能、绿色加工处理技术使食品结构与功能稳定,是国际食品原辅料工业研究的热点。

KGM具有分子量大(高达20~2000 kDa)和特征基团乙酰基亲水性强等特点,被广泛应用于食品加工、水凝胶器件等领域。然而,KGM自身特性及加工设备与技术的限制,导致魔芋难以粉碎、魔芋精粉纯度不足、颗粒大、溶胀时间长等缺点,严重制约了KGM的应用。因此,深入

研究KGM微粒的结构特点与力学稳定性机制,是提高KGM微粒机械破碎效率和降低KGM分子链断裂程度的关键。一般认为,KGM分子链通过氢键、范德华力等作用形式发生聚集,进而形成KGM微粒。当前,关于KGM力学性能的研究主要围绕KGM分子链结构和其力学性能,例如KGM与其他多糖复合,从而在流变性能与成膜性等方面改善其功能特性等。关于KGM分子链-KGM微粒结构-KGM微粒力学性能之间的影响机制在近年来得到关注,例如KGM微粒大小和结构对其力学性能的影响^[3-7]。本文针对KGM微粒的力学稳定机制这一关键问题,围绕KGM分子链结构特点、微粒结构及其微粒力学稳定性进行文献综述。

1 KGM微粒与现有提纯方法

KGM以黏液状粒子状态存在于异细胞中。与其他细胞相比,异细胞结构较大,且干燥后韧性极强,很难粉碎。经超细粉碎处理后,魔芋微粒的许多应用性能得到改善,如微粒色度的改善、溶胀速度的提高等,从而使得KGM获得更广泛

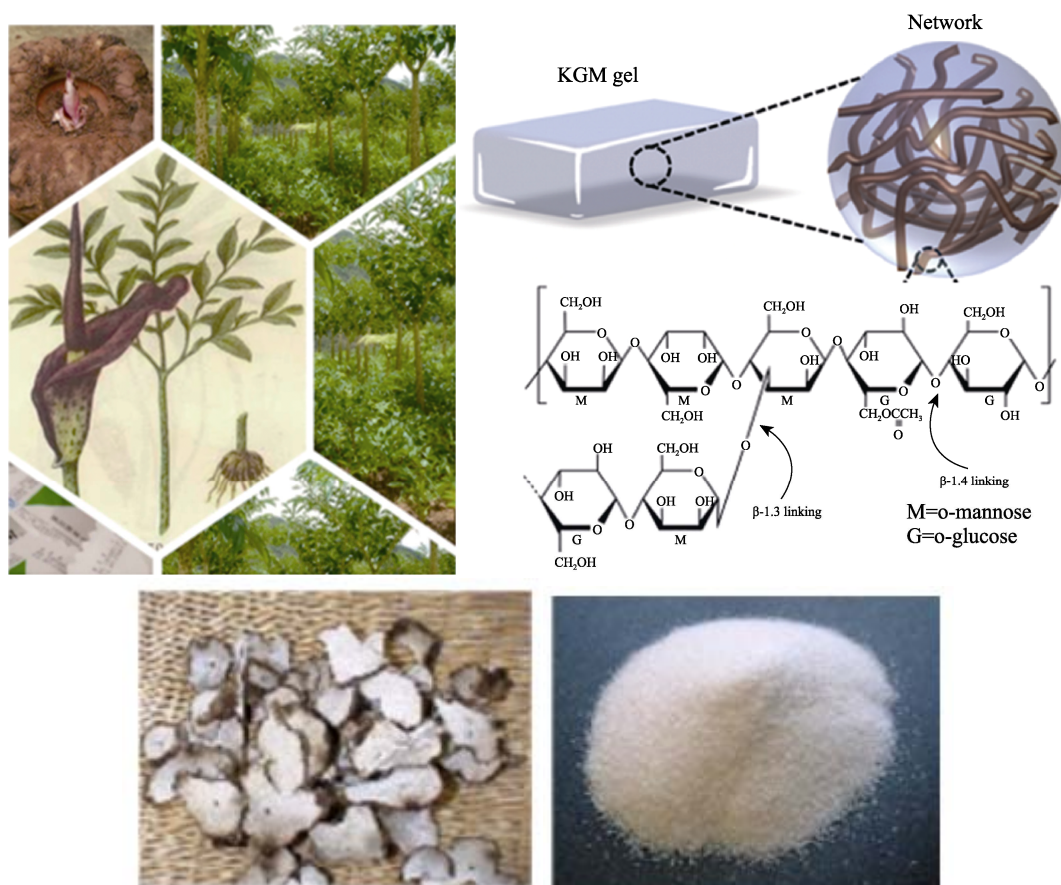


图 1 魔芋葡甘聚糖 (KGM)
 Fig.1 Konjac glucomannan (KGM)

的应用和更佳的使用效果；特别是微粒溶胀速度的显著提高，为其在工业化应用中的连续化生产提供了良好加工性能。不同的超细粉碎方式所产生的机械力化学效应，即通过对物质施加机械力而引起物质发生结构及物理化学性质变化的过程，存在着一定的差异，比如 KGM 微粒的提取分为干法和湿法。干法提取是把魔芋切片，烘干。烘干的过程收缩，再通过精练粉碎；后期通过研磨机把细胞表面的细胞膜、细胞壁进一步分离，从而得到质量较高的 KGM 微粒粉末^[8-10]。但是干法提取加工过程中存在一些不可忽视的问题：首先，粉碎过程会破坏 KGM 分子链结构，导致微粒不完整，进而影响后期 KGM 基材料的力学性能；其次，强行快速粉碎，有机物 KGM 在太高温下特别容易糊化，微粒结构遭到破坏；再者，研磨过程容易产生自由基等。而湿法提取 KGM 微粒无需经过烘烤，乙醇包裹状态下的研磨使 KGM 微粒相对完整^[11]。但湿法涉及的工艺技术和配套设备的经济成本较高，不符合经济性原则。鉴于此，高效的干法提取 KGM 微粒将是未来研

究的一项重大挑战。如何提高 KGM 微粒的纯度来改善其在应用上的限制，最需要攻破的瓶颈问题是深入研究 KGM 微粒的结构特点与力学稳定性机制，从而提出 KGM 微粒的高效破碎策略，并降低它在加工过程中的破坏度。

2 KGM 分子链结构特点

KGM 主链是由 D-甘露糖和 D-葡萄糖通过 β -1,4 吡喃糖苷键连接而成。在主链甘露糖的 C-3 位上存在着以 β -1,3 键结合的支链结构，其中 D-葡萄糖和 D-甘露糖的构成摩尔比通常为 1 : 1.6。KGM 的结构中每 32 个糖残基上大约有 3 个支链，且支链仅含几个残基；KGM 分子链侧链短支链 C-6 位上存在以酯键结合的乙酰基^[12-13]（图 2 所示），而乙酰化的 KGM 完全水化的时间更短，并可形成均匀的水分散体，与乙酰化程度成正比。KGM 即使在较低浓度也能保持较高的粘度，并显示出较强的氢键作用^[14-15]。氢键的存在对 KGM 结构的稳定性起着重要作用。溶液中的 KGM 分子链和水分子通过氢键形成三维氢键网状结构，且在不

同溶液环境,因氢键等分子间弱相互作用的不同,表现出不同性能^[16-17]。KGM 链结构伸展后形成具有一定刚性或半柔顺直链分子,支化度极低。GPC 色谱法测定 KGM 的分子量(MW)近似正态分布,多分散性(MW/Mn)为 1.21,说明 KGM 是一种

较为均匀的单分子链。KGM 作为一种水溶性高分子,溶解度可通过 pH 值、温度和添加表面活性剂或其他溶剂来调节。KGM 因其无毒、易成膜、易生物降解等特性,在食品和生物医学等领域有着广泛的应用^[18-19]。

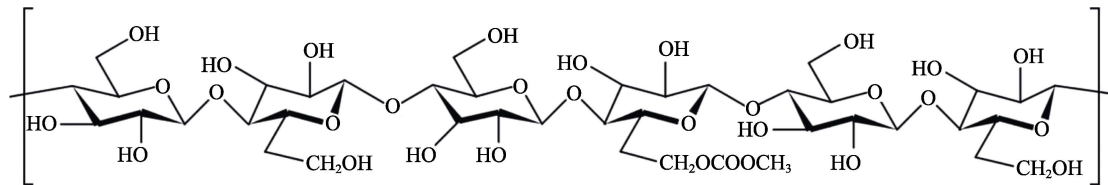


图 2 KGM 的化学结构

Fig.2 Structure of KGM

课题组研究提出了以六维 Brown 运动作为数学模型来模拟具有短程相互作用的 KGM 分子链构象,讨论了它的分布、简约分布,找到了与泛函积分的关系,并且说明泛函积分表示即为蠕虫状 KGM 分子链构象的数学模型。另外,利用数学模型的 Markov 性和 Feller 性以及半群理论,推导出了六维 Brown 运动所模拟的 KGM 分子链构象与 Fokker-Planck 方程之间的联系。进而对更接近实际的 KGM 分子链构象用 n 维 Brown 运动加以模拟,强调在 θ 条件下, KGM 分子链刚柔性不仅取决于 KGM 分子链的长度,而且取决于 KGM 分子链内相互作用范围的大小,同时在状态矢量模为定值的情况下,将 KGM 分子链长度作为一个随机变量而定义,得到了链长分布,推导出 KGM 分子链从柔性向刚性连续过渡的概率表达式和相关性比。

课题组提出猜想,或许可以从 KGM 微粒粉末的加工过程中不同的处理方式形成的分子链结构从而影响微粒类型。有鉴于此,系统性地探索 KGM 分子链的网络结构以及微粒力学行为的规律和机制具有重要的理论和实践意义,也可为 KGM 材料网络的动态调控及后续的加工过程奠定理论基础,对后期研究 KGM 微粒的功能特性开发及其应用具有重要的指导意义。

课题组研究发现,在物理降解处理条件下, KGM 的结构受到部分破坏,但未对 KGM 的颗粒形貌造成显著破坏。同时还发现,采用溶剂处理 KGM 后其结晶度增加约 18%, KGM 分子发生不均一性的断裂。在物理机械力处理方面,发现当采用球磨粉碎法处理 KGM 时,其结晶度显著降

低,在分子水平确证了来源于球茎异细胞的 KGM 天然微粒的分子链解聚对 KGM 凝胶力学网络形成起到了至关重要的作用。相对于基本结构因素, KGM 的构象稳定性或构象柔顺性与其性质之间的相关性更为紧密,因为在加热过程中,或在机械粉碎过程中,它会直接影响多糖分子链之间相互作用力模式,进而影响相应的结晶性质^[20-21]。课题组前期发现的 KGM 微粒分子链可与离子形成稳定性的“缠结”网络结构,有利于形成具有热稳定性高的 KGM 微粒,推测通过动态调控 KGM 分子链刚柔性,能够提高 KGM 微粒分子链刚柔性继而增强 KGM 微粒的力学性能,为 KGM 网络的动态调控及后续的加工过程奠定理论基础,对后期研究 KGM 微粒的良好功能特性及其应用具有重要的意义。

近几年,对于 KGM 分子链结构和其微粒力学性能方面的研究虽已有一定基础,但更多集中在与其他物质,如多糖、酚类复合,从而改善其功能特性,比如:傅丽群等从介观聚集态层面上发现, KGM 与卡拉胶的氢键、范德华力等相互作用会形成微粒状态中的耦合缠结,并呈现缠结紧密的趋势,网络结构更加牢固,热可逆凝胶的机械强度大幅提高^[22]。倪永升等研究表明, KGM 分子主链在电场力作用下穿孔聚合,形成环状结构,链表面的羟基能与茶多酚通过氢键结合,提高了 KGM 微粒结构的热稳定性^[23]。Mu 等发现,双醛化 KGM 可以激活与明胶、海藻酸钠等大分子的席夫碱交联反应,形成的微粒网络结构更致密、力学性能更强,受酸液、低温等外界环境影响较小,有效提高了负载物的贮藏稳定性^[24]。但

以上研究都无法进行系统性的动态调控。因此,系统性地探索 KGM 分子链的网络结构以及微粒力学行为的规律和机制具有重要的理论和实践意义。

目前,在分子链结构机理的研究上,KGM 分子链能与水分子通过氢键、分子偶极等作用力在水中形成高度缠结、连续的网络进而凝胶化^[25],需要沿着水分子与 KGM 分子链作用的角度,进一步调研和阐述。基于此,提出科学假设:是否能够通过水分子调控 KGM 分子链,从而调控 KGM 微粒的结构与稳定性。进而提出使用蒸煮和冷冻干燥的方法,使得水分子进入和抽离魔芋组织的过程实现对魔芋组织结构进行松散化,进而降低后续干法破碎的难度,提高干法破碎制备 KGM 的纯度和完整性,以及调控 KGM 结构和应用。Elena Ghibaudi 等从分子化学中结构、形状和纠缠概念出发,给出了判别分子形状和结构的依据^[25]。Celine Lafarge 等^[25]通过对碱性加热条件下 KGM 结晶过程与结晶机制进行了探索,给出了 KGM 分子结构的大致描述如图 3 所示。球磨、振动磨、搅拌磨和冷冻粉碎等方式影响 KGM 微粒大小的研究进展如图 4 所示^[26,27-31],这些研究揭示了 KGM 的网络结构可以提高 KGM 微粒结构的稳定性,但是

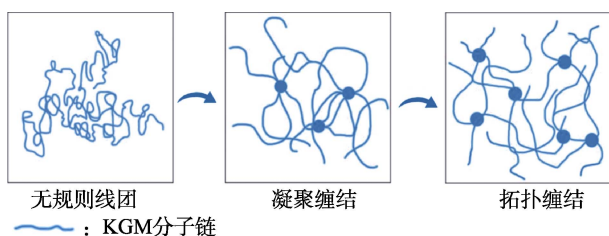


图 3 KGM 分子链形成缠结示意图^[32]

Fig.3 Schematic diagram of KGM molecular chain forming entanglement

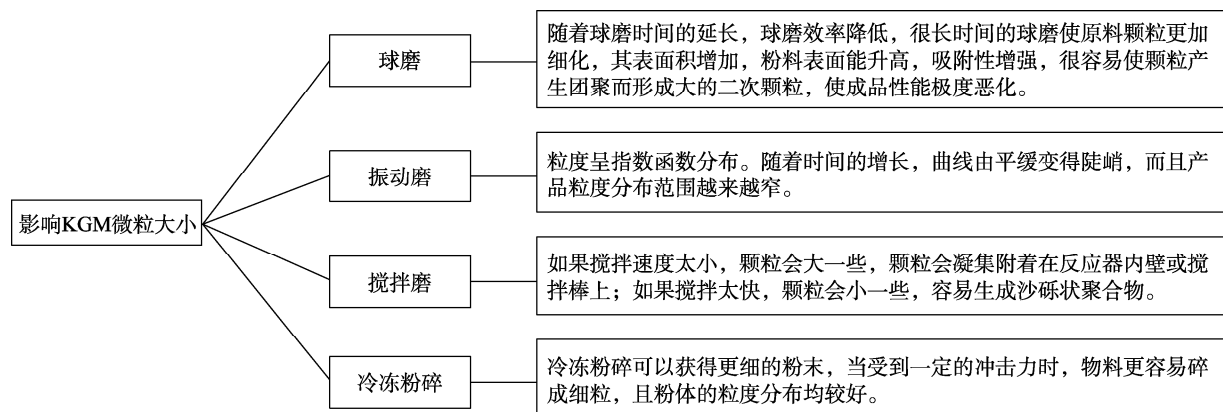


图 5 影响 KGM 微粒大小的研究进展图

Fig.5 Progress of research on affecting KGM particles size

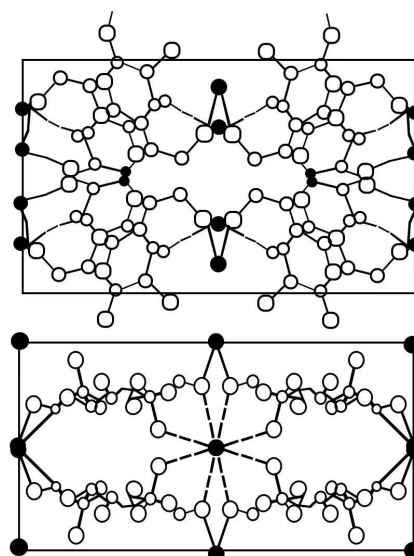


图 4 KGM 微粒结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of the microparticulate structure of KGM

通过动态调控 KGM 的网络结构,是否会对 KGM 分子链其他性能的稳定性产生影响还有待探索。

3 KGM 微粒力学稳定性

结晶物质在粉碎过程中,在所施加机械能的作用下,微粒结构经历了从量变(微粒尺寸变小,比表面积增大)到质变(微粒表面或内部产生缺陷、非晶化等)的过程。具体来说,机械变形力使物质的微粒结构发生的变化有以下几种:

晶格畸变。晶格畸变指的是晶格点阵粒子的排列部分失去周期性而形成的缺陷,包括点缺陷、线缺陷、面缺陷以及晶格整体的变形等。

晶型转变。具有多晶型的物质,在常温下由于机械力的作用,常常会发生晶型的转变。粉碎过程中的晶型转变,是由于粉碎微细化过程中出

现无定形化、中间结晶相等状态,使体系自由能增大,形成不稳定相的结果。同时在压缩、剪切、弯曲、延展等力的不断作用下,当其能量超过相转变的结晶作用活化能时,则完成晶型的转变。

结晶构造整体变化。在机械力化学作用下,结晶构造的整体变化发生在具有层状结构的物质中。层状结构,在粉碎过程中,由于层间质点结合力较弱,于是在挤压、剪切力的作用下,沿层面平行地劈裂开,造成物质整体结晶构造的变化。

微粒的非晶化。在机械力作用下,有序的晶格结构被破坏。KGM 微粒结构无序化是机械力作用下,位错形成、流动及互相作用共同产生的结果,而且当机械负荷撤消后也不能恢复。由于机械力的作用,颗粒表面的构造受到强烈破坏而形成非晶态层。随着粉碎继续进行,非晶态层加厚,最后导致整个颗粒无定形化。KGM 在粉磨至无定形化的过程中,内部储存的能量远远大于单纯位错储存的能量。

4 不同加工方式对 KGM 微粒聚集态结构的调控

4.1 压力蒸煮对 KGM 微粒聚集态结构的调控

压力蒸煮可有效调控 KGM 微粒的结构。课题组研究发现,通过压力蒸煮后的 KGM 更容易溶解并且粘度更高。利用 X 射线衍射分析、AFM、SEM 等方法可以对压力蒸煮的 KGM 进行结构的细观表征。通过调控压力蒸煮的实验参数(如压力、温度、水蒸气含量等)可对 KGM 的结构和力学性能实现调控。压力蒸煮对 KGM 结构和力学性能的调控机制主要是压力蒸煮过程中,压力、温度和水分等条件对氢键作用、KGM 分子链间作用进行了调控,从而实现对其结构的调控。利用 LAMMPS 分子动力学模拟软件可以建立 KGM 分子链结构,模拟水分子与 KGM 分子链间作用形式、KGM 分子链的舒展行为,进而明确水分子在不同温度和压力下对 KGM 分子链晶态结构的调控。同时,分子动力学方法也可以系统研究 KGM 分子结构特征(分子量、支链数量和长度、乙酰基分布、电荷密度和分布等)对 KGM 结构的影响。从分子角度来看,有序结构是强烈的分子相互作用和低空间位阻的结果。多糖链的重复单元

的含羟基官能团与相邻多糖链或甚至同一链上的氧之间可能会形成强氢键相互作用,从而导致链折叠和不定性多糖聚合体的结构;而在压力蒸煮过程中,水分子进入 KGM 高分子链间重新调控了氢键的相互作用,在水分子参与的稠密相中,低空间位阻的线性多糖分子间的相互作用会导致更多有序结构的形成。

4.2 冷冻干燥对 KGM 微粒聚集态结构的调控

冷冻干燥是将 KGM 精粉或压力蒸煮后的 KGM 进行低温下冷冻干燥,在此过程中水分子从 KGM 体系中抽离。通常冷冻干燥后的材料结构会出现疏松多孔的结构,从而对 KGM 的聚集态结构实现调控。通过 SEM、TEM 等方法可以对冷冻干燥后的 KGM 形貌和类型进行表征。同样,冻干过程中水分子的抽离对 KGM 结构调控的分子机制可以通过分子动力学方法进行模拟揭示。包括模拟水分子从 KGM 分子链周围抽离过程中, KGM 分子链的松弛行为以及分子链之间的作用力变化。通过对 KGM 表层高分子链动态行为以及 KGM 高分子链之间的结合和解离可以揭示 KGM 的生长和结构演化规律。从分子动力学和结晶机理分析,一方面水分子从 KGM 聚集体中抽离,使得 KGM 与水分子之间的氢键比例降低,而 KGM 之间的氢键比例提高,因此有利于 KGM 结构更加稳定;另一方面,在冷冻干燥过程中产生包含冰晶孔和蒸发孔在内的多孔疏松结构,有利于大的 KGM 聚集体结构更容易破碎以及 KGM 的细化提纯。同时发现,冷冻耦合超微粉碎能有效减缓 KGM 分子链断裂程度,提高 KGM 粉均一性^[33]。

4.3 球磨剪切对 KGM 微粒聚集态结构的调控

球磨剪切破碎 KGM 微粒聚集态结构是当前加工 KGM 精粉的主要方法之一。在此过程中, KGM 微粒聚集态结构受到压力和剪切力的共同作用,并发生破碎。球磨剪切可以将压力蒸煮和冷冻干燥后的 KGM 微粒聚集态结构进行破碎。由于压力蒸煮和冷冻干燥环节对 KGM 分子链的调控作用使得 KGM 微粒聚集态结构变得更为松散。在相同的实验条件下,球磨剪切更容易将 KGM 微粒聚集态结构破坏从而实现 KGM 分子的细化和提纯。利用球磨仪对蒸煮和冻干后的 KGM

聚集结构进行破碎后,可利用 SEM、TEM、AFM、NMR、FTIR 等实验方法测定 KGM 尺寸、KMG 纯度、KGM 的完整度、KGM 官能团差异。通过选用具有不同机械力作用方式的设备如高压辊磨(挤压力为主)、振动磨(冲击力为主)、搅拌磨(剪切、冲击力为主)对 KGM 进行细化,并且分析在不同机械力作用下 KGM 的结构状态,可以确定适合于高纯度加工的设备 and 工艺,如图 6 所示。压剪作用对 KGM 微粒聚集体作用的机理

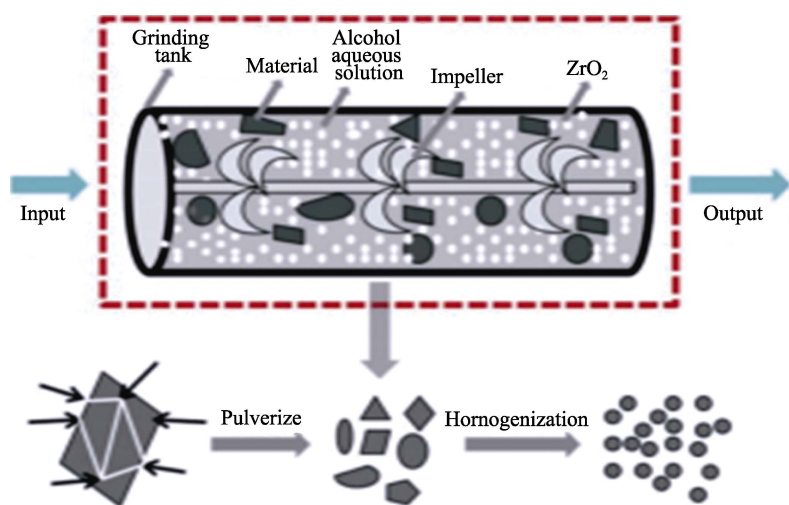


图 6 KGM 加工制备图

Fig.6 KGM processing and preparation diagram

5 KGM 微粒的力学研究探索讨论

5.1 评估 KGM 微粒状态稳定性的创新方法

基于时间序列的回归分析方法与人工智能中的神经网络结合应用到 KGM 结晶态势的推理中。首先采用回归分析方法,通过对历史数据的统计分析得到统计规律,利用 ARIMA 模型将非平稳时间序列转化为平稳时间序列。在此基础上,再采用人工智能方法,通过对历史数据的自学习机制,挖掘数据的潜在规律,以推理、认知当前或预测下一阶段的网络态势。构建环状缺陷的可视决策支持机制,将可视分析领域的专家知识和推理过程以先验知识的方式存入决策库,结合系统仿真技术,在认知或推理该环状缺陷是否对稳定性影响时,通过分析历史数据和模拟验证等过程自动选择或推荐合适的可视化的方法辅助决策、推理。

根据分子缺陷的结构分布理论、历史数据、先验知识等,设计针对环状分子缺陷对稳定性影响的自动推理机制。该机制具有文档记录、视图保存、KGM 微粒备份、历史数据比较等功能。同

可以通过分子动力学方法和离散元方法进行模拟分析,将 KGM 聚集体受力、变形和破碎的力学行为可视化并明确以 KGM 为主要原料制备高纯度的加工原理、结构与功能特性,如图 7 所示。分子动力学和力学性能分析结果显示,在受到压缩剪切作用时,由于非晶态和结晶相的模量和强度差异,KGM 聚集体中的非晶态和结晶相的界面处更容易发生破坏。同时,加压和剪切的载荷作用下,KGM 分子排列的取向也受到调控。

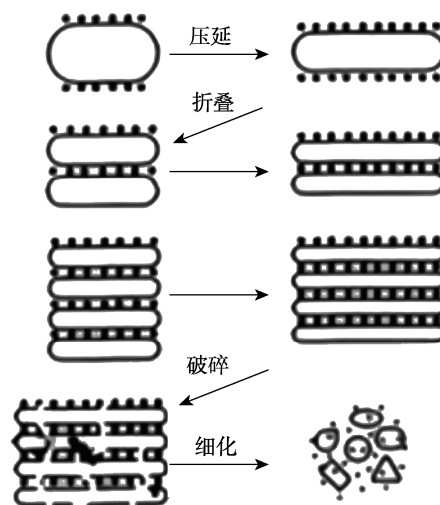


图 7 KGM 微粒细化加工原理图

Fig.7 The principle diagram of KGM particles refinement processing

时针对 KGM 微粒状态可视化中的数据导航和超空间迷失等问题,设计新型的视图缩放和聚焦、选择和回放、数据过滤、关联数据显示等技术。

5.2 数理方法探究 KGM 微粒结构

植物体广泛存在含晶细胞,魔芋便是其中一种,其异细胞内含葡甘聚糖颗粒,但关于葡甘聚糖微粒具体形成过程,目前还不很清楚。从数学角度探索并构建 KGM 微粒结构的稳定模型,综合利用物理、数学、计算机的研究方法聚焦解决 KGM 力学行为机制调控问题,形成一套有理论保证的 KGM 网络结构动态调控机制,运用可视分析方法实时动态显示分子网络状态,用以洞察 KGM 微粒内部机理,形成基于“图论、拓扑、数值优化、计算机图形学、生物科学、食品科学”多学科交叉的 KGM 微粒结构稳定性的研究体系,从海量、高维、不确定的微粒中揭示抽象的分子拓扑结构中隐藏的模式、规律,为进行有效推理

提供决策支持,从而增强对微粒特性本质的洞察和理解。可视化的方法动态挖掘微观分子网络状态,运用图形学方法揭示 KGM 微粒稳定性形成机理,进行 KGM 微粒生长微观机理的研究,涉及到魔芋农艺学、加工学、食品学等,横跨理、工、农学科领域,这一研究思路与新方法打破了学科界限,实现了多学科的真正交叉。

5.3 KGM 微粒的力学稳定机制研究探索

课题组以 KGM 分子链为对象,深入解析 KGM 分子链网络结构及其微粒力学性能稳定性的机制,揭示 KGM 分子链网络结构形成的内在机制,阐明分子动力学模拟可视分析研究条件下 KGM 分子链网络结构及其力学性能稳定性之间的关系,能否探索通过计算机模拟动态调控 KGM 分子链网络结构来增强 KGM 微粒力学性能行为的新方法。而 n 维 Brown 运动相当好地描绘了葡甘聚糖分子链由无规线团到完全伸展的棒状结构的整个过渡,即由聚合物到单体的过渡。KGM 分子链网络结构的强弱与其微粒稳定性呈正相关性,这可能意味着通过调节网络结构也适用于增强其微粒力学性能。通过深入揭示 KGM 分子链、网络结构和微粒力学性能之间的内在联系,挖掘这些分子间作用现象的本质,将有助于探索切合实际、行之有效的技术手段来提高 KGM 分子链的稳定性及其微粒结构的力学稳定性能,从而扩大其应用范围。

6 研究展望

KGM 作为来源于我国特产资源——魔芋球茎中的水溶性天然植物多糖,具有良好的吸水性、增稠性等,常被用作食品添加剂。KGM 结构稳定是 KGM 加工与利用的基础与关键,其质量直接关系到 KGM 的应用范围及效果。但关于 KGM 微粒具体形成过程,目前还不很清楚,易受理化因素影响。

因此,可探索建立 KGM 分子链稳定性研究模型,主要包括:

(1) 阐明 KGM 结构状态中的分子缺陷结构及分布,明确 KGM 结构的力学稳定性机制。

(2) 提出并掌握可视分析方法动态显示分子结构,揭示乙酰基在 KGM 分子刚柔性的动态调控机制。

(3) 从数值模型上给出 KGM 结构状态及力学行为分析,解决魔芋结构纯度的加工方法问题,解析基于分子刚柔性的 KGM 结构的力学稳定性机制,从理论和实验上验证揭示 KGM 结构的力学机理。

未来需要进一步开展更前沿的研究,例如运用概率统计知识计算 KGM 结构中具有不同顺序的缺陷位置,研究对剪切弹性模量的影响、研究不同理化处理(压力、温度、溶剂、酶等)对 KGM 微粒性质及螺旋构象稳定性的影响等。本文的探索设想有利于从本质上认识 KGM 微观机理,为今后实现其多功能化以及食品领域应用提供一些重要理论依据。

参考文献:

- [1] 刘晓雪, 胡欢, 杨云任, 等. 天然美味魔芋休闲食品的开发[J]. 热带农业科学, 2021, 41(10): 106-112.
LIU X X, HU H, YANG Y R, et al. Development of natural delicious konjac snack food[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2021, 41(10): 106-112.
- [2] 张盛林. 魔芋栽培与加工技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 3.
ZHANG S L. Konjac cultivation and processing technology [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2005: 3.
- [3] CHEN J, LI J, LI B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 865-871.
- [4] GUO L, YOKOYAMA W, CHEN M, et al. Konjac glucomannan molecular and rheological properties that delay gastric emptying and improve the regulation of appetite[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 106894.
- [5] GUO L, YOKOYAMA W, CHEN L, et al. Characterization and physicochemical properties analysis of konjac glucomannan: Implications for structure-properties relationships[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 106818.
- [6] HERRANZ B, BORDERIAS A J, SOLAS M T, et al. Influence of measurement temperature on the rheological and microstructural properties of glucomannan gels with different thermal histories [J]. Food Research International, 2012, 48(2): 885-892.
- [7] HERRANZ B, BORDERIAS A J, SOLO-DE-ZALDÍVAR B, et al. Thermostability analyses of glucomannan gels. Concentration influence[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 85-92.
- [8] LIU Z, REN X, CHENG Y, et al. Gelation mechanism of alkali induced heat-set konjac glucomannan gel[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 244-254.
- [9] SEIDI F, YAZDI M K, JOUYANDEH M, et al. Crystalline

- polysaccharides: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 275: 118624.
- [10] SHANG L, WU C, WANG S, et al. The influence of amylose and amylopectin on water retention capacity and texture properties of frozen-thawed konjac glucomannan gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106521.
- [11] LI B, LI J, XIA J, et al. Effect of gamma irradiation on the condensed state structure and mechanical properties of konjac glucomannan/chitosan blend films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(1): 44-51.
- [12] PAN Z, KE H, WANG Y. Deacetylation of konjac glucomannan by mechanochemical treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 108(3): 1566-1573.
- [13] SONG L, XIE W, ZHAO Y, et al. Synthesis, antimicrobial, moisture absorption and retention activities of kojic acid-grafted konjac glucomannan oligosaccharides[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1979-1981.
- [14] 赵亚楠, 何翠婵, 律冉, 等. 化学改性魔芋葡甘聚糖成膜性能的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2011, (12): 187-190.
- ZHAO Y N, HE C C, LU R, et al. Research progress on film-forming properties of chemically modified konjac glucomannan[J]. *Food research and development*, 2011, (12): 187-190.
- [15] WANG J, CHEN X, ZHANG C, et al. Transparent konjac glucomannan/cellulose nanofibril composite films with improved mechanical properties and thermal stability[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 3155-3165.
- [16] ALONSO-SANDE M, TEJEIRO-OSORIO D, REMUNÁN-LÓPEZ C, et al. Glucomannan, a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes[J]. *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 2009, 72(2): 453-462.
- [17] YANG X, GONG T, LU Y H, et al. Compatibility of sodium alginate and konjac glucomannan and their applications in fabricating low-fat mayonnaise-like emulsion gels-ScienceDirect[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115468.
- [18] 唐贵丹. 魔芋葡甘聚糖的纯化及应用研究[D]. 西南大学, 2008.
- TANG G D. Purification and application of konjac glucomannan [D] Southwest University, 2008.
- [19] WANG Y, CHEN Z, TANG J, et al. Tunable optical materials based on selfassembly of polysaccharide nanocrystals. In N. Lin J. Tang A. Dufresne, & M. K. C. Tam (Eds.), *Advanced functional materials from Nanopolysaccharides*[J] (pp. 87-136). Singapore: Springer Singapore, 2019.
- [20] UTO T, IDENOUE S, YAMAMOTO K, et al. Understanding dissolution process of chitin crystal in ionic liquids: Theoretical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(31): 20669-20677.
- [21] 傅丽群. 葡甘聚糖分子链动力学及晶粒稳定性[D]. 福建农林大学硕士学位论文.2014.
- FU L Q. Molecular chain dynamics and grain stability of glucomannan[D]. Master's thesis of Fujian agriculture and Forestry University, 2014
- [22] 倪永升. 基于微流控的魔芋葡甘聚糖微纤载体形成机制及其装载功能[D]. 福建农林大学博士学位论文, 2019.
- NI Y S. Formation mechanism and loading function of konjac glucomannan microfibril carrier based on microfluidic control[D]. Doctoral Dissertation of Fujian agriculture and Forestry University, 2019.
- [23] 龙晓燕. 天然大分子魔芋葡甘聚糖的凝聚态基础研究[D]. 中国工程物理研究院博士学位论文, 2013.
- LONG X Y. Basic study on condensed matter of natural macromolecular konjac glucomannan[D]. Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Engineering Physics, 2013.
- [24] HUANG Q, JIN W, YE S, et al. Comparative studies of konjac flours extracted from *A. guripingensis* and *A. rivirei*: based on chemical analysis and rheology[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 57: 209-216.
- [25] JIN W, XU W, GE H, et al. Coupling process of phase separation and gelation in konjac glucomannan and gelatin system[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 51: 188-192.
- [26] LAFARGE C, JOURNAUX L, BONNOTTE A, et al. Trapping of carvacrol by konjac glucomannan-potato starch gels: Stability from macroscopic to microscopic scale, using image processing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 216-226.
- [27] WANG L H, HUANG G Q, XU T C, et al. Characterization of carboxymethylated konjac glucomannan for potential application in colon-targeted delivery[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 354-362.
- [28] WU C, SUN J, JIANG H, et al. Construction of carboxymethyl konjac glucomannan/chitosan complex nanogels as potential delivery vehicles for curcumin[J]. *Food Chemistry*, 2021, 362, 130242.
- [29] WU D, YU S, LIANG H, et al. The influence of deacetylation degree of konjac glucomannan on rheological and gel properties of konjac glucomannan/k-carrageenan mixed system[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101, 105523.
- [30] 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 Polymers*, 2017, 174: 337-342.
- [31] YE S, ZONGO A W S, SHAH B R, et al. Konjac glucomannan (KGM), deacetylated KGM (Da-KGM), and degraded KGM derivatives: A special focus on colloidal nutrition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69: 12921-12932.
- [32] HUANG Q, LIU Z, PEI Y, et al. Gelation behaviors of the konjac gum from different origins: *A. guripingensis* and *A. rivirei*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 111, 106152.
- [33] 丁金龙. 魔芋葡甘聚糖超细粉碎机械力化学效应研究[D]. 华南农业大学. 2004.
- DING J L. Study on the mechanochemical effect of konjac glucomannan ultrafine grinding[D]. South China Agricultural University, 2004. ☞

备注：本文的彩色图表可从本刊官网（<http://lyspkj.ijournal.cn>）、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。

（组稿：谭洪卓）