

魔芋葡甘聚糖对高酰基结冷胶晶态的影响

温成荣^{1,2}, 尹娜¹, 庞杰¹, 李崇高³, 孙中琦¹, 余程程¹

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350002) (2. 大连工业大学食品学院, 辽宁大连 116034)

(3. 广州城市职业学院食品系, 广东广州 51000)

摘要: 为了探讨天然高分子之间相互影响, 本文研究了加热和微波两种不同处理方式下魔芋葡甘聚糖对高酰基结冷胶晶态及理化性质的影响。采用同步辐射 X 射线纤维衍射分析晶态变化, 流变仪分析了 45 °C 和 25 °C 下频率依赖性和 5~80 °C 温度范围内的温度扫描, 调制差扫描量热分析法测定溶胶热稳定变化。发现魔芋葡甘聚糖导致高酰基结冷胶的晶格变小, 但并未改变其斜方晶系晶体形状, 晶格参数由 $a=14.6 \times 10^{-10}$ m, $b=16.8 \times 10^{-10}$ m, $c=21.2 \times 10^{-10}$ m 减小为 $a=13.2 \times 10^{-10}$ m, $b=13.7 \times 10^{-10}$ m, $c=17.5 \times 10^{-10}$ m; 魔芋葡甘聚糖使高酰基结冷胶的储能模量 G' 降低, 损耗角 $\tan(\delta)$ 升高, 且二者对频率和温度的敏感性增强; 加热和微波处理对理化性质的作用差别不大。结果表明, 魔芋葡甘聚糖阻碍高酰基结冷胶螺旋分子的相互作用, 魔芋葡甘聚糖不利于高酰基结冷胶凝胶网络及晶体结构的形成。

关键词: 同步辐射; 晶格; 魔芋葡甘聚糖; 高酰基结冷胶; 流变

文章编号: 1673-9078(2015)2-100-105

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.018

Effects of Konjac Glucomannan on the Crystal Structure of High Acyl Gellan Gum

WEN Cheng-rong^{1,2}, YIN Na¹, PANG Jie¹, LI Chong-gao³, SUN Zhong-qi¹, Yu Cheng-cheng¹

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

(2. College of Food, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

(3. Department of Food, Guangzhou City Vocational College, Guangzhou 51000, China)

Abstract: In order to explore the interaction between natural polymers, the effects of konjac glucomannan on the crystal structure and physicochemical properties of high acyl gellan gum, under heating and microwave treatments, were studied in this work. Changes in crystal structure were analyzed by synchrotron radiation X-ray fiber diffraction, the frequency dependences at 45 and 25 °C as well as the temperature sweep in the range of 5~80 °C were measured using a rheometer, and the change in thermal stability was measured using the modulated differential scanning calorimetric technique. The results showed that konjac glucomannan led to a diminished crystal lattice but its orthorhombic structure was unchanged. The lattice parameters a , b , and c were changed from 14.6×10^{-10} m, 16.8×10^{-10} m, and 21.2×10^{-10} m to 13.2×10^{-10} m, 13.7×10^{-10} m, and 17.5×10^{-10} m, respectively. Konjac glucomannan caused a decrease in the storage modulus G' and an increase in the loss angle $\tan(\delta)$ of high acyl gellan gum; the sensitivities of G' and δ to frequency and temperature were enhanced. No significant differences were found in the impacts of heating and microwave treatments on the physicochemical properties. The results suggested that the helical molecular interaction in high acyl gellan gum was hindered by konjac glucomannan, and konjac glucomannan did not facilitate the formation of high acyl gellan gum gel network and crystalline structure.

Key words: synchrotron radiation; crystal lattice; konjac glucomannan; high acyl gellan gum; rheology

多糖在生物体主要以稳定的晶态形式存在, 经过

收稿日期: 2014-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271837); 福建省自然科学基金 (2014J01378); 科技部专项研究基金 (2012GA7200022); 福建省高校产学研重大专项 (2013N5003); 广东省科技计划项目 (101115700004, 2010A020507001-95)

作者简介: 温成荣 (1984-), 男, 博士, 研究方向: 多糖结构与功能

通讯作者: 庞杰 (1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 天然产物化学

提取、分离等处理后, 多糖原有的晶体结构受到破坏, 或在外界条件下发生重组, 形成新的晶体^[1]。溶液中不同多糖之间通过分子链发生相互缠结、贯穿、耦合等作用产生协同增效, 形成稳定的网络结构, 进而增强热稳定性和流变性等性能, 如非凝胶多糖黄原胶与魔芋葡甘聚糖共混后可以形成凝胶网络^[2-3]。凝胶网络结构的规则性越强, 其凝胶性能也越好, 如果这种规则性凝胶网络结构在取向力作用下干燥, 达到一定的

有序排列后则可以形成结晶区,但是受普通光谱研究方法的分辨率、检测限等的限制,二元多糖晶体结构的研究鲜见报道。同步辐射 X-射线纤维衍射技术具有比常规 X 射线衍射更好的分辨率、亮度、纯度等优点,是晶体结构研究中新的有利工具。

魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM)是一种水溶性非离子杂多糖,由 D-葡萄糖和 D-甘露糖按一定比例键合而成,并含有一定比例的乙酰基(约每 19 个糖残基含有一个)^[4]。具有良好的亲水性、成膜性、增稠性和吸附性等特性,此外,还具有很好的配伍性,可以与多数高分子发生协同增效作用,改变它们的结构和性质^[5]。结冷胶是具有特殊结构和性质的一系列微生物细胞外多糖,属于阴性多糖,他的主链由(1→3)-β-D-葡萄糖-(1→4)-β-D-葡萄糖醛酸-(1→4)-β-D-葡萄糖-(1→4)-α-L-鼠李糖连接的四糖重复单元组成,其中葡萄糖醛酸可被 K⁺、Na⁺、Ca²⁺或 Mg²⁺中和成混合盐^[6]。天然结冷胶的每个重复单元第一个葡萄糖残基的 O-2 和 O-6 上分别接上 O-甘油酰基单元或 O-乙酰基^[7],也称为高酰基结冷胶(high acetyl gellan gum, HAG)^[8]。高酰基结冷胶通过与其他多糖的协同增效作用可以促进结冷胶螺旋分子形成更稳定的网络结构,改变其晶态特征,进而改善其理化性质^[9]。

本文尝试研究 KGM 对高酰基含量的结冷胶晶态的影响,通过流变仪和调制差式扫描量热分析法(Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC)分析 KGM 对高酰基结冷胶流变性和热稳定性影响,并通过同步辐射 X-射线衍射方法测定取向纤维晶态特征,探讨 KGM 对高酰基结冷胶晶体结构的影响,以期为其晶体研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

KGM: 云南昭通市三艾有机魔芋发展有限责任公司(食品级);高酰基结冷胶: Fisherbrand Co. (99%);异丙醇: Sigma-Aldrich Co. (AR)。

1.2 仪器设备

同步辐射 X-射线纤维衍射仪, 14-BMC 光束, 美国芝加哥阿贡国家实验室;微波炉, SGN30701W, Sunbeam Co., 美国;磁力搅拌器, 6795-220, Corning Inc., 美国;离心机, AD1889, International Centrifuge Co. 美国;流变仪, ARES-G2, TA instruments Co, 美国;调制差式扫描量热分析仪, Q2000, TA instruments Co,

美国。

1.3 试验方法

1.3.1 KGM/HAG 复合物的制备方法

实验先配置高酰基结冷胶稀溶液,使其分子链完全打开,处于单链状态,随着水分蒸发,浓度亚浓溶液,分子链间产生相互作用^[10],然后采用有机溶剂沉淀法,除去体系中存在的小分子及其它杂质物质,干燥得到二元复合物。具体操作步骤见如下:

在两个烧杯中分别加入约 200 mL 的蒸馏去离子水(distilled deionized water, ddw),称取 100 mg 的 HAG 和 KGM,分别一边搅拌一边加入到烧杯中,温度 90 °C,搅拌 60 min,搅拌过程中每 20 min 补充 ddw 至 200 mL,最终保持 200 mL 的溶液。

将溶胀好的 KGM 溶液缓缓的加入到 HAG 溶液中(不断搅拌),其中加热处理组在 90 °C 下搅拌约 1 h,至溶液为 50 mL,得到 KGM/HAG 混合溶液, KGM:HAG 分别为 2:1、1:1、1:2,并分别记为 KH1-1、KH2-1、KH3-1;微波处理组为将溶胀好的 KGM 溶液缓缓的加入到 HAG 溶液中,不断搅拌 5 min 后在微波炉中微波 5 min,微波强度 10 级,取出搅拌 2 min 后继续微波,不断重复微波搅拌过程至溶液为 50 mL, KGM:HAG 分别为 2:1、1:1、1:2,并分别记为 KH1-2、KH2-2、KH3-2。

将预冷好的 200 mL 异丙醇溶液倒入所得的混合溶液中,得到絮状物沉淀,将絮状物沉淀在 55 °C 真空干燥箱中干燥,得到不同的 KGM/HAG 复合物。

1.3.2 溶胶制备

按固形物含量为 1.0% (m/V)称取一定量的复配物,加入到双蒸水中,放置 12 h 以保证复配物充分分散,再在 90 °C 下搅拌 1 h,制备成复配溶胶,冷却静置备用。

1.3.3 纤维制备

将配置好的 1.0% 的复配溶胶约 20 μL 滴在由纤维固定器固定的两个玻璃棒之间,玻璃棒之间的距离约 2 mm,放入相对湿度为 75% 的密封环境中干燥(大约为 3 h)至溶液呈半固态,将纤维固定器放入有螺母的纤维拉伸仪中固定,通过低功率立体显微镜下观察,缓慢地向外旋转拉伸螺旋,至纤维不能再拉伸位置,保证样品在拉伸过程没有断裂。取下纤维固定器,放回 75% 相对湿度的环境中,备用。(饱和 NaCl 溶液控制相对湿度为 75%)。

1.3.4 流变测定

采用 40 mm, 0.05 rad 锥角的锥板,测量距离为 55 μm,进行振荡扫描测定。取约 0.8 mL 的样品,测

量前刮去多余的样品,在锥板凹槽中滴入少量的水并盖上保温盖,以防止样品水分挥发。应变扫描:温度 5℃,频率 1 Hz,应变 0.1%~20%,以得到最佳的线性粘弹区,最终选择应变为 1% 进行频率和温度扫描实验;频率扫描:温度 45℃和 25℃,频率 0.1~100 Hz,应变 1%;温度扫描:温度 5~80℃,频率 1 Hz,应变 1%。

1.3.5 MDSC 测定

采用调制差式扫描量热分析法(MDSC)测定样品的热稳定性^[11]。取 15.0±0.1 mg 的 1.0% (m/V)溶胶样品放入 Tzero 铝密封坩中密封,升温范围为-20~60℃,升温及降温速率 10℃/min,每 1 min 矫正温度差为 ±0.68℃,氮气流速 50 mL/min。

1.3.6 同步辐射 X-射线纤维衍射

采用同步辐射 X-纤维衍射技术研究纤维的晶体结构,测定条件:光束:14-BMC, X-射线波长:0.979 Å,曝光时间:5 s,采用方石粉(特征波长为 3.035 Å)进行内部矫正,确定纤维到测试中心的距离;采用 The Collaborative Computing Project(CCP13)软件中的 XCONV 模块将数据转换为 BSL 模式,采用 FibreFix²⁸ 模块对数据和图像进行分析^[12-13],得到衍射中心点、纤维与探测器的距离、纤维倾斜角和拉伸度等。测定每个象限的反射位置和对应的 ρ(倒易空间中光源与反射位置间的距离)。对于一个三方晶系而言(a = b ≠ c, γ = 120°),水平矢量 ζ、垂直分量 ζ 和 ρ 间的关系满足方程:

$$\rho^2 = \xi^2 + \zeta^2$$

注:水平矢量 $\xi = a \cdot (h^2 + hk + k^2)^{1/2}$,垂直分量 $\zeta = lc^*$ 。

每一个反射倒易单晶胞的维度 a*和 c*以及密勒指数(h, k, l)以及晶胞的直接参数 a, c 由系统内部程序进行估算。

2 结果与分析

动态粘弹性是测定聚物流体力学体积的一个重要方法,它受聚合物的分子量、构象和溶剂性质的共同影响。高分子聚合物的流变曲线用幂律方程来描述: $\lg y = k \times \lg x + m$, 对其进行简化得函数方程 $y = x^k + n$ 。y 为 G'或 tan(δ), x 为频率, k 为依赖性系数, n=10^m 为常数。当系数 k 为常数时,说明储能模量(G') 或损耗角(tan(δ))对频率的变化符合幂函数方程变化; k 的绝对值越小,说明 G'或 tan(δ)对频率的依赖性越小。

2.1 频率扫描分析

图 1 为 KGM 与 HAG 复合物在不同温度下(45℃和 25℃)对频率的依赖性研究结果,分别从储能模量 G'和 tan(δ)与频率的双对数关系进行分析。

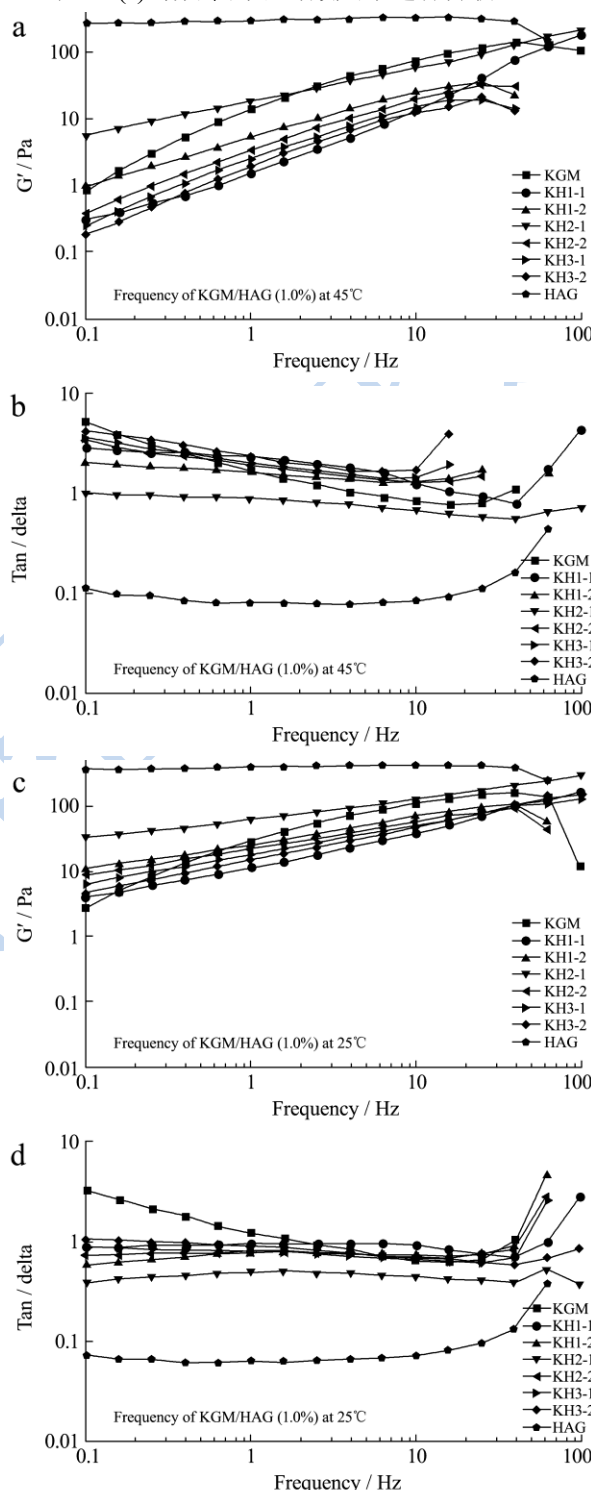


图 1 KGM 与 HAG 复合物在不同的温度下对频率的依赖性
Fig.1 Frequency dependence of KGM/HAG blends at different temperatures

注: a: 45℃下 G'; b: 45℃下 tan(δ); c: 25℃下 G'; d: 25℃下 tan(δ)。

从图 1 可以看出,在低频率范围(0.1~40 Hz),

KH 复合物 $\lg G' \sim \lg f$ 曲线的 k 值基本稳定, G' 与频率 f 的关系符合幂函数方程, 曲线与 KGM 的 $\lg G' \sim \lg f$ 曲线之间有交叉, 而 HAG 的 $G' \sim \lg f$ 曲线 k 值则接近 0, 曲线与 x 轴平行, 对频率没有依赖性, 而且受温度的影响也小; 而对于 $\tan(\delta)$ 而言, KH 复合物与 HAG (0.1~10 Hz) 的 k 值相近, 且 $\lg \tan(\delta) \sim \lg f$ 曲线的趋势也相似, 只是 HAG 的 $\tan(\delta)$ 值比 KH 复合物小。说明复合物 KH 的储能模量 G' 和 $\tan(\delta)$ 对频率符合幂函数依赖性; 当频率超过这个范围, G' 和 $\tan(\delta)$ 出现无规则的变化, 温度越高, 受频率的影响越大, 与 KGM 基本相似, 但 $\tan(\delta)$ 对频率的依赖性较 KGM 弱, 尤其在低温时, 体现出较好的凝胶趋势- $\tan(\delta) < 1$ 。而 HAG 的 G' 和 $\tan(\delta)$ 对频率都比较稳定, 曲线基本处于平滑状, 当频率高于约 10 Hz 后, 才体现出频率的幂函数依赖性; HAG 表现出很强的凝胶性, 高 G' 和低的 $\tan(\delta)$ 。KH2-1 较其他组 KH 复合物相比具有更高的 G' 和更低的 $\tan(\delta)$ 值, 复合效果最好。总体而言, KGM 与 HAG 的复合效果并不理想。这可能是因为复合时, HAG 自身形成很强的凝胶体系, 只有少数的 KGM 与其产生作用, 同时阻碍了 KGM 分子间的相互作用, 因此复合效果不好。Miyoshi 等也报道, 高酰基结冷胶与 KGM 复合式以结冷胶形成主要的网络螺旋结构, KGM 分子通过填充在螺旋结构内部产生协同作用^[14]。

2.2 温度模量

图 2 是 KGM 与 HAG 复合物在频率 1 Hz, 应变 1% 下对温度依赖性研究结果, 升温范围为 5~80 °C, 分别从储能模量 G' 和 $\tan(\delta)$ 对频率的关系进行分析。

从图 2 可以看出, 随着温度的升高, HAG 的 G' 在 5~30 °C 迅速降低 (约 530 Pa 到 350 Pa), 温度超过 50 °C 时再次降低 (从 300 Pa 降至接近 0 Pa), 而 $\tan(\delta)$ 在 50 °C 时快速升高, 说明 50 °C 是 HAG 凝胶网络开始大量破坏的温度值。而 KH 复合物的 G' 一直处于较低的范围, 且随着温度的升高, 从 50 Pa 降至接近于 0 Pa; $\tan(\delta)$ 在 40 °C 时快速升高, 然后呈锯齿状快速降低, 说明凝胶网络完全破坏, 体系呈现无序状态。KGM 含量越高, 凝胶网络破坏越明显。KGM 与 HAG 的复合物对温度敏感。

此外, 从图 1b、图 1d 和图 2b 中可以看出, KH2-1 的 $\tan(\delta)$ 最低, 最适合进行纤维制备, 因此, 我们对 KGM:HAG 为 1:1 时的 KH2-1 和 KH2-2 进行 MDSC 分析, 并对 KH2-1 的纤维进行同步辐射 X-射线纤维衍射分析。

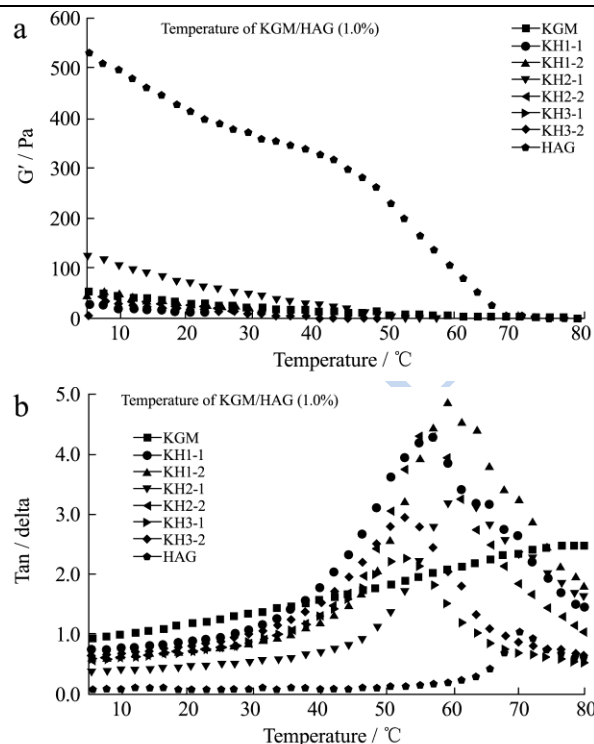


图 2 KGM 与 HAG 复合物对温度的依赖性

Fig.2 Temperature dependence of KGM/HAG blends

注: a 为 G' 对温度的依赖性; b 为 $\tan(\delta)$ 对温度的依赖性。

2.3 MDSC 分析

图 3 为微波和加热处理的条件下, KGM:HAG 为 1:1 时, 1.0% 的 KH 复合物溶胶的 MDSC 分析结果。

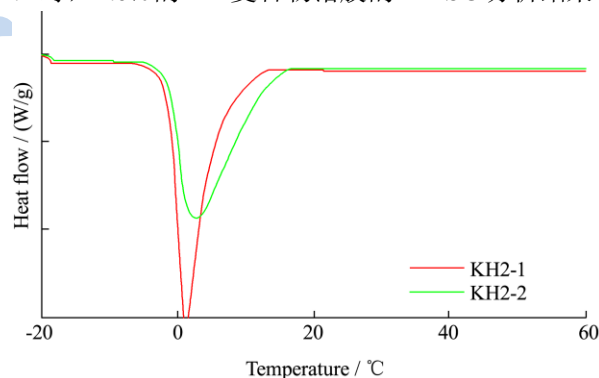


图 3 KGM 与 HAG 复合物 DSC 分析

Fig.3 DSC analysis on KGM/HAG blends

KH 复合物的吸热峰仍然在 0 °C 附近, KH2-1 的吸热峰尖而窄, KH2-2 吸热峰平而宽, 前者比后者更稳定。KH2-1 的 T_m 为 -1.39 °C, T_p 为 0.86 °C, 而 KH2-2 分别为 -0.78 °C 和 3.17 °C, 都是自由水和结合水的吸热特征。而对于熔融焓 (ΔH) 而言, KH2-1 的 473.00 J/g 却比 KH2-2 高。这说明经过微波处理的 KH2-2 与水的相互作用更紧密, 但吸收水的能力却明显下降, 因此导致 T_m 和 T_p 相对升高, 微波不利于 KGM 与 HAG

复合。

2.4 晶态的同步辐射 X-射线纤维衍射分析

某些多糖在高浓度下可以形成晶体结构,产生 X-射线衍射峰;即使是非晶态物质也可以通过同步辐射 X-射线衍射表现出来。分别对 1.0% 浓度的 KGM、HAG 和 KH2-1 进行取向拉伸制备纤维,它们的拉伸率分别为 130%、200% 和 200%。

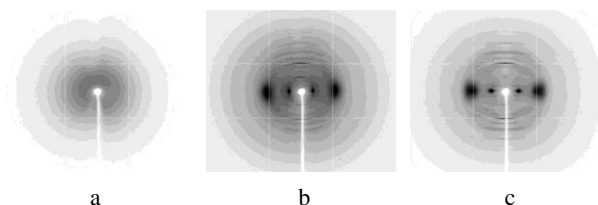


图 4 同步辐射 X-射线纤维衍射图

Fig4 Synchrotron radiation X-ray fiber diffraction pattern

注: a 为 KGM; b 为 HAG; c 为 KH2-1。

由图 4 可知, KGM 的同步辐射 X-射线纤维衍射图几乎没有观察到衍射层线,说明 1.0% 浓度的 KGM 纤维经过定向取向后分子链为无规则排列,体系中分子处于杂乱的堆积,分子间相互作为较弱的氢键,没有形成晶体结构(无定型结构)或只形成类晶体结构,这与 Ogawa 等的报道相符^[5],其研究表明, KGM 分子链中甘露糖比例不同,表现出不同结构特征,随着分子链中甘露糖比例升高, KGM 的结构由无定型到类晶体结构(甘露糖 I 型或甘露糖 II 型晶体)转变。但是 Dave 等^[6]的研究结果却相反,其通过偏振光显微镜和圆二色谱研究发现 KGM 在浓度高于 7% 时形成液晶,而浓度高于 10% 时出现各向异性。Ogawa 等的研究结果可以很好的解释不同研究存在的差别。

HAG 和 KH2-1 都可以观察到衍射层线,说明纤维中分子螺旋结构发生了取向,高度取向后的纤维有晶体存在,但是衍射层线模糊且数量少,说明只有少数的晶体;在第 2 层线和第 5 层线有径向反射线,说明形成了三倍螺旋结构(径向反射线的差值表示几倍螺旋),螺旋结构发生折叠、缠绕等形成部分晶体结构。与 HAG 相比, KH2-1 的衍射层线减少,说明 KGM 的加入不利于 HAG 晶体结构的形成。这可能与 KGM 分子链阻碍 HAG 螺旋分子的形成有关。

HAG 总共有 29 个布拉格反射线延伸至 2.90 \AA 。最低的水平矢量 ξ 在 4~6 层线之间,平均值为 0.049 \AA^{-1} ,以此作为最小倒易矢量(ξ)对晶格信息进行估算,晶格参数为 $a=14.6 \text{ \AA}$, $b=16.8 \text{ \AA}$, $c=21.2 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$; KH2-1 总共有 21 个布拉格反射线延伸至 2.4 \AA 。最低的水平矢量 ξ 在 1~3 层线之间,平均值为 0.044 \AA^{-1} ,以此作为最小倒易矢量(ξ)对晶格信息进行估算,得到

晶格参数为 $a=13.2 \text{ \AA}$, $b=13.7 \text{ \AA}$, $c=17.5 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$ 。表明 HAG 和 KH2-1 的晶格都是斜方晶系。

3 结论

3.1 水凝胶的功能性质很大程度上依赖于它们在水溶液中物理化学作用机制,也就是说,水凝胶是大分子与水、大分子与大分子之间,以及大分子链与固体颗粒、液滴和气体细胞的相互作用的结果,所有的这些作用机制都受体系的热动力学影响。体系要形成类固态特征必须在热动力学的作用下通过结合区形成三维网络结构。多糖通过二元共混后提供了不同的结合区,分子可以产生不同的协同增效作用,形成的空间网络结构也有所不同^[17],不同的网络结构也赋予了水凝胶特殊的质地和不同的流变性质。此外,二元共混体系还可以产生相分离,破坏体系的稳定性。在结晶状态下,的双螺旋结构总是沿着螺旋轴向快速生长,而在其他方向的生长很慢。因此可以以纤维或膜的形式制备共晶体或高度取向性样品,通过 X-射线纤维衍射研究多糖螺旋分子间的相互作用。非晶态或弱晶态材料可能得不到理想的衍射图谱和数据,但是它的衍射图通常会有一些现象,就是任何布拉格峰都有一个实质性背景,因此同步辐射 X-射线纤维衍射也可以得到非晶态物质的相关结构信息。

3.2 通过动态流变测定、DSC 测定和同步辐射 X 衍射的方法,研究了在常规加热和微波处理的条件下,对 KGM 对高酰基结冷胶的流变及晶态特征的影响,结果表明 KGM 对高酰基结冷胶的具有负面影响,二者没有达到协同增效作用; KGM 与高酰基结冷胶的复合物溶胶对频率的依赖性基本符合幂函数 $y = x^k + n$,但是与高酰基结冷胶相比,复合物体系模量强度下降,稳定性略有提高;且 KGM 阻碍了 HAG 螺旋分子的相互作用,进而抑制了其晶体结构的形成,虽然并未改变其斜方晶系晶体形状,但是导致高酰基结冷胶的晶格变小。

参考文献

- [1] Gänzle M G, Haase G, Jelen P. Lactose: crystallization, hydrolysis and value-added derivatives [J]. International Dairy Journal, 2008, 18(7): 685-694
- [2] Mao C F, Klinthong W, Zeng Y C, et al. On the interaction between konjac glucomannan and xanthan in mixed gels: an analysis based on the cascade model [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 98-103
- [3] Shen D, Wan C, Gao S. Molecular weight effects on gelation and rheological properties of konjac glucomannan-xanthan

- mixtures [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(3): 313-321
- [4] Zhou Y, Zhao D, Foster T J, et al. Konjac glucomannan-induced changes in thiol/disulphide exchange and gluten conformation upon dough mixing [J]. *Food Chem.*, 2014, 143: 163-172
- [5] Zhang L Q, Liu X Y, Zhao S F, et al. Study on konjac glucomannan-carrageenan edible blend films [J]. *Adv. Mater Res-Switz.*, 2013, 641-642: 521-525
- [6] Sanderson G R, and Clark RC. Gellan gum [J]. *Food Technology*, 1983, 37(4): 62-70
- [7] León P G, Chillo S, Conte A, et al. Rheological characterization of deacylated/acylated gellan films carrying l-(+)-ascorbic acid [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(7): 1660-1669
- [8] Ferris C J, Gilmore K J, Wallace G G. Modified gellan gum hydrogels for tissue engineering applications [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(14): 3705-3711
- [9] Sherafati M, Kalbasi-Ashtari A, Mousavi SMA. Effects of low and high acyl gellan gums on engineering properties of carrot juice [J]. *J. Food Process Eng.*, 2013, 36(4): 418-27
- [10] 钱人元. 高分子单链凝聚成与线团相互穿透的多链凝聚态 [J]. *高分子通报*, 2000, 2: 1-9
QIAN Ren-Yuan. Single-chain condensed state and interpenetrated multi-chain condensed state of polymers [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2000, 2: 1-9
- [11] 董炎明,熊晓鹏,郑薇,等. 高分子研究方法[M]. 北京:中国石化出版社,2011
DONG Yan-Ming, XIONG Xiao-Peng, ZHENG Wei, et al. *Polymer research methods* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011
- [12] Rajkumar G, Al-Khayat H A, Eakins F, et al. The CCP13 fibrefix program suite: semi-automated analysis of diffraction patterns from non-crystalline materials [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2007, 40(1): 178-184
- [13] Janaswamy S, Youngren S R. Hydrocolloid-based nutraceutical delivery systems [J]. *Food & Function*, 2012, 3(5): 503-507
- [14] Mei T, Xu X, Li B, et al. Synergistic interaction of konjac glucomannan and gellan gum investigated by rheology and texture analysis [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 125(2): 1363-1370
- [15] Ogawa, Yui T, Mizuno T. X-ray diffraction study of glucomannans and their acetates [J]. *Agriculture Biology Chemistry*, 1991, 55(8): 2105-2111
- [16] Dave V, Sheth M, McCarthy S P, et al. Liquid crystalline, rheological and thermal properties of konjac glucomannan [J]. *Polymer*, 1998, 39(5): 1139-1148
- [17] Cairns P, Miles M J, Morris V J, et al. X-ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels [J]. *Carbohydrate Research*, 1987, 160: 411-423