

高取代度磷酸魔芋葡甘聚糖酯的制备

刘丹¹, 邓利玲^{1,2}, 郑连姬^{1,3}, 钟耕^{1*}

1(西南大学 食品科学学院, 重庆, 400715) 2(重庆市生物技术研究所有限责任公司, 重庆, 401121)

3(重庆市食品工业研究所, 重庆, 400020)

摘要 以魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)、 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 混合盐为原料,采用真空辅助微波半干法制备高取代度磷酸魔芋葡甘聚糖酯(konjac glucomannan phosphate ester, KGMP),通过单因素试验研究了微波时间、微波温度、酯化剂与KGM摩尔比、真空处理时间、pH值、尿素用量对取代度的影响,并通过响应面试验确定最佳工艺参数并研究所得产物的基本性质。结果表明,真空辅助微波半干法制备高取代度KGMP的最佳工艺条件:微波时间7 min、微波温度100℃、磷酸盐与KGM摩尔比为0.72:1、真空处理时间29 s、pH值5.0、尿素用量(质量分数)6%,KGMP的取代度为0.199;随着取代度的增加,产品的黏度适度降低,透光率增加;红外光谱表明,KGM上引入了磷酸基团,得到KGMP。

关键词 魔芋葡甘聚糖;磷酸酯化;真空处理;微波半干法;取代度

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)是从魔芋块茎中提取的天然植物多糖,其分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ^[1]。由于天然KGM固有的性质,如水中溶解度小、稳定性差、耐酸性弱、易降解等^[2],限制了其在食品工业中的应用。因此,在实际应用中,常通过硫酸化、羧甲基化、磷酸化、乙酰化、烷基化等^[3]方法对KGM改性来改变其理化性质和生物活性,拓展其应用范围,提高其附加值。

目前国内外主要以 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 为酯化剂对多糖进行酯化改性,引入了磷酸基团,可改善其结构和理化性质^[4]。其主要采用湿法、干法、挤压法。磷酸魔芋葡甘聚糖酯(konjac glucomannan phosphate ester, KGMP)的生产主要以湿法为主,此法操作简便,反应条件温和,但取代度(degree of substitution, DS)不高,均低于0.06,且需使用大量昂贵的有机溶剂,受KGM水溶性的限制,对酯化反应的规律性缺乏探讨^[5-6];干法改性成本低,取代度高(0.08~0.17),但反应不均匀,易产生其他副产物,工业生产时对设备要求较高^[7-8];挤压法由于过高的压力和过度的剪切使KGM黏度降得很低,不能满足应用要求。半干法反应相中水分含量在20%~40%,具有节能、降耗、高效、无废水排放等特点^[9]。与传统的

加热方式相比,微波具有加热速度快、加热时间短、加热均匀等优点,已作为新型能源广泛用于化学改性中^[10-11]。此外,杜先锋等^[12]研究表明在一定真空度下,物料内水分扩散速度加快,水分的扩散有利于化学反应的进行。ZHANG等^[13]发现真空处理技术形成的内外压差使得淀粉颗粒变得疏松,有利于氧化剂与淀粉充分混合。然而,真空辅助微波半干法用于KGMP的制备,目前国内外尚未见文献报道。

本试验根据前人的研究,从快速、节能、减排及降耗考虑,以KGM为原料, NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 混合盐为酯化剂,采用真空辅助微波半干法制备KGMP,并通过响应面试验优化酯化条件,为环境友好制备高取代KGMP提供理论与实际应用的支撑,促进KGMP作为抗老化剂在冷冻食品中的应用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋粉(符合NY/T494—2010中普通魔芋微粉标准),重庆市康佳客有限公司; Na_2HPO_4 (分析纯),成都市科龙化工试剂厂; NaH_2PO_4 (分析纯),成都市科龙化工试剂厂;尿素(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

DZ600/2S型真空包装机,上海人民包装股份有限公司;MAS-II型微波快速制样系统,上海新仪化学科技有限公司;DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;YB-750A型多功能粉

第一作者:硕士研究生(钟耕教授为通讯作者,E-mail:zhonggd@126.com)。

基金项目:重庆市基础研究与前沿探索(cstc2018jcyjAX0527)

收稿日期:2018-08-07,改回日期:2018-11-23

碎机,浙江永康市速锋工贸有限公司;NDJ-5S 型旋转黏度计,上海越平仪器有限公司;UV-2450 紫外分光光度计,日本岛津公司;Spectrum 100 红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 魔芋葡甘聚糖磷酸酯(KGMP)真空辅助微波半干法制备方法

准确称取一定质量的 KGMP,将 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 混合物(摩尔比 2:1)和尿素用质量分数为 30% (以 KGMP 用量计)的蒸馏水配制成磷酸盐溶液,用 3 mol/L 的 HCl 和 3 mol/L 的 NaOH 调节到合适的 pH 值,将所述悬浊液在搅拌条件下喷入到 KGMP 微粉中,混合均匀,制得半干混合物,放入聚乙烯袋中,用真空包装机真空处理一段时间,然后将样品倒入烧杯中,置于微波反应器中进行微波加热,反应完毕后,将反应完毕的物料用体积分数为 50% 乙醇进行数次洗涤,再用 70%、80%、100% 的乙醇进行梯度洗脱,滤去洗液,将滤饼放入 45 °C 的鼓风干燥箱中烘干过夜,干燥后的物料经粉碎过 100 目筛,即得到 KGMP 白色粉末。

1.3.2 取代度的测定

KGMP 的取代度测定主要依据结合磷的含量^[14],结合磷的含量是由总磷减去游离磷的含量得到的。产物总磷含量采用 GB5009.87—2016《食品安全国家标准食品中磷的测定》^[15]方法进行测定,游离磷测定采用 HCl 溶解试样,蒸馏水多次洗涤后,过滤后取滤液,进行钼酸铵显色反应。由图 1 所示的标准磷曲线对应出试样中磷含量,从而求得取代度(DS),DS 按公式(1)计算^[6]:

$$DS = \frac{5.23 \times \text{结合磷质量分数}}{100 - 3.32 \times \text{结合磷质量分数}} \quad (1)$$

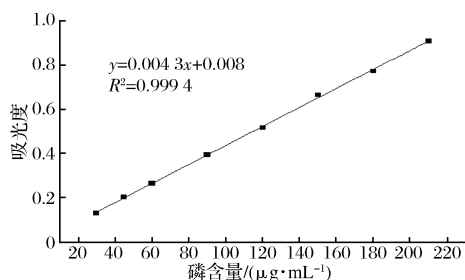


图 1 磷含量标准曲线

Fig. 1 Criterion curve of phosphorus content

1.3.3 单因素试验

本试验主要考察微波反应时间、微波反应温

度、酯化剂与 KGMP 摩尔比、真空处理时间、pH 值、尿素用量对 KGMP 取代度的影响,以方法 1.3.1 制备 KGMP,以方法 1.3.2 测定其 DS,以 DS 作为评价指标。

1.3.3.1 微波反应时间对取代度的影响

考察微波反应时间分别为 5、6、7、8、9、10 min 时,对样品取代度的影响。固定酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.7:1、尿素用量 6% (质量分数)、pH 5.0、真空处理时间 30 s、反应温度 90 °C。

1.3.3.2 微波反应温度对取代度的影响

考察微波反应温度分别为 70、80、90、100、110 °C 时,对样品取代度的影响。固定酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.7:1、尿素用量 6% (质量分数)、pH 5.0、真空处理时间 30 s、反应时间 7 min。

1.3.3.3 酯化剂用量对取代度的影响

考察酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1 时,对样品取代度的影响。固定尿素用量 6% (质量分数)、pH 5.0、真空处理时间 30 s、反应温度 90 °C、反应时间 7 min。

1.3.3.4 真空处理时间对取代度的影响

考察真空处理时间分别为 0、10、20、30、40 s 时,对样品取代度的影响。固定酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.7:1、尿素用量 6% (质量分数)、pH 5.0、反应温度 90 °C、反应时间 7 min。

1.3.3.5 pH 值对取代度的影响

考察 pH 值分别为 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 时,对样品取代度的影响。固定酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.7:1、尿素用量 6% (质量分数)、真空处理时间 30 s、反应温度 90 °C、反应时间 7 min。

1.3.3.6 尿素用量对取代度的影响

考察尿素用量分别为 0%、2%、4%、6%、8% 时,对样品取代度的影响。固定酯化剂与 KGMP 摩尔比为 0.7:1、尿素用量 6% (质量分数)、pH 5.0、真空处理时间 30 s、反应温度 90 °C、反应时间 7 min。

1.3.4 响应面优化试验

根据中心组合试验设计原理,通过单因素试验对 KGMP 取代度影响的分析,固定微波功率 300 W,微波时间 7 min,尿素用量 6% (质量分数)。选取磷酸盐用量、pH 值、真空时间和微波反应温度为自变量(X),各分 3 个水平,以取代度为响应值(Y),采用 Design Expert 8.0 软件设计响应面试验方案并对试验结果进行回归分析。试验设计采用 4 因素 3 水平的响应面试验(见表 1)。

表 1 响应面试验设计因素水平取值

Table 1 Coded levels of independent variables used in the RSM design

水平	因素			
	A(n(磷酸盐): n(KGM))	B(pH 值)	C(真空处理 时间)/s	D(微波 温度)/℃
1	0.6:1	4.5	20	90
2	0.7:1	5.0	30	100
3	0.8:1	5.5	40	110

1.3.5 表观黏度的测定

称取 1.0 g KGM 和不同取代度的 KGMP 分散于 99 mL 蒸馏水中,在 60 ℃ 水浴条件下溶胀 1 h,冷却至 25 ℃,然后分别用 NDJ-5 型旋转黏度计在 25 ℃ 恒温下测定溶液的表现黏度。

1.3.6 透光率的测定

称取一定质量的 KGMP 配成质量分数为 1% 的溶液,60 ℃ 水浴条件下溶胀,冷却至室温 25 ℃。以蒸馏水为空白,用紫外分光光度计进行全波长扫描其透光率。

1.3.7 傅里叶红外光谱的测定

采用 KBr 压片法,以空气作为对照,扫描波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描累加 32 次。

1.3.8 数据分析处理方法

以上试验无特殊说明,均重复 3 次,结果取平均值。采用 SPSS 18.0 软件对数据进行统计分析,Origin 8.0 软件制图,Design Expert 8.0 软件进行响应面试验及结果分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 微波反应时间对取代度的影响

微波反应时间对取代度的影响如图 2 所示,随着微波反应时间的延长,产物的取代度呈现先上升后下降的趋势。反应时间越长,反应物之间的碰撞几率增加,酯化剂能够充分地 KGM 表面的羟基进行反应;当微波时间为 7 min 时,取代度达到最大值,反应 7 min 之后,取代度不断降低,原因是 KGM 表面可及的羟基已经与磷酸根发生了反应,而过多的酯化剂无法接触到活性羟基,并且长时间高温反应使得 KGM 发生了热降解或其他副反应,从而导致取代度的降低,且产品出现发黄现象^[16]。因此,微波反应最佳时间为 7 min。

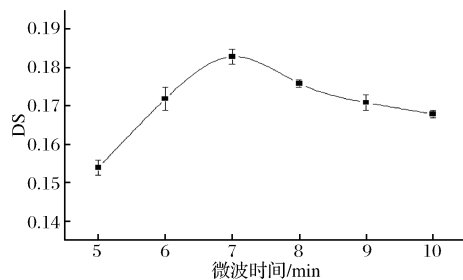


图 2 微波反应时间对 DS 的影响

Fig. 2 Effect of microwave reaction time on DS

2.1.2 微波反应温度对取代度的影响

如图 3 所示,微波反应温度对取代度的影响较大,随着微波反应温度的增加,产物的取代度先增加后降低。反应温度升高会促使 KGM 分子间的氢键断裂,从而酯化剂与 KGM 分子的羟基充分接触,有利于亲核酯化反应的进行;此外,温度的升高会使分子运动速率加快,使磷酸盐试剂与分子的碰撞几率增加,有利于磷酸基团与羟基的结合,故取代度也相应地增加^[7]。反应温度在 100 ℃ 以上,取代度降低,原因是温度过高焦化严重,影响取代效率和产品质量。所以微波反应最佳温度为 100 ℃。

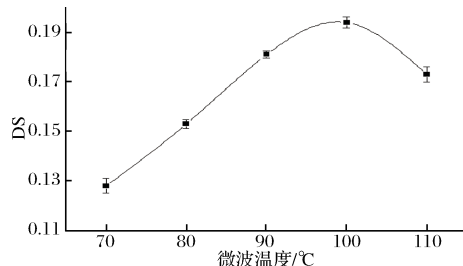


图 3 微波反应温度对 DS 的影响

Fig. 3 Effect of microwave reaction temperature on DS

2.1.3 酯化剂用量对取代度的影响

如图 4 所示,磷酸盐用量对取代度的影响很大。当磷酸盐与 KGM 的摩尔比低于 0.7:1 时,加大磷酸盐的用量,产物的取代度显著增加。当磷酸盐与 KGM 的摩尔比高于 0.7:1 时,磷酸盐再增加,取代度的增加变得十分缓慢。这是因为 KGM 分子上活性羟基基团数目有限,低剂量的酯化剂范围内,取代度受磷酸盐含量控制,高剂量范围 KGM 酯化反应所需的磷酸盐以及达到饱和,磷酸盐与 KGM 的摩尔比高于 1:1 后,取代度并不会会有较大的提高,只会增加产物中游离磷含量,导致产品颜色发黄,给后面的洗涤工序带来困难^[17]。故磷酸盐与 KGM 摩尔比为 0.7:1 为宜。

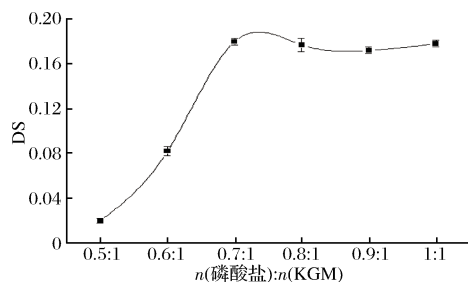


图4 磷酸盐与KGM的摩尔比对DS的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of phosphate and KGM on DS

2.1.4 真空处理时间对取代度的影响

如图5所示,真空处理时间对取代度的影响较大。未真空处理时KGMP的取代度为0.138;当真空处理10 s时,取代度显著增加,为0.163;且随着处理时间增加,取代度呈现增加的趋势。这可能是因为在一一定的真空度下处理KGM,产生的内外压差可使KGM颗粒结构蓬松,KGM分子上的-OH充分暴露出来;另一方面,内外压差还会促使反应相中反应物彼此混合均匀,提高KGM酯化反应效率^[13]。真空处理时间太长使混合物结块,在微波加热时易产生焦糊现象,故真空处理时间为30 s为宜。

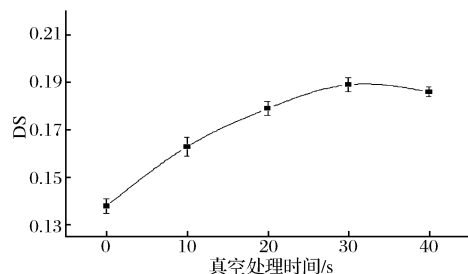


图5 真空处理时间对DS的影响

Fig. 5 Effect of vacuum treatment time on DS

2.1.5 pH值对取代度的影响

酯化反应的过程中,适量的氢离子能够促进酯化反应,pH低于3.0时,KGM会出现碳化的现象^[18]。此外,pH在4.0~5.0,磷酸盐的溶解度为20%~36%,当pH大于6.0时,磷酸盐的溶解度为13%^[19]。故选取对pH值3.5~6.0进行单因素试验。如图6所示,随着pH值的增加,取代度先增加后降低。当pH值较低时,KGM适度降解,暴露出更多的活性羟基基团,且分子间相互作用力减弱,有利于酯化反应;当pH值大于5.0后,磷酸盐的溶解度降低,且其存在形式发生变化,导致DS下降。故pH值为5.0左右最佳。

2.1.6 尿素含量对取代度的影响

尿素作为催化剂,能够促进KGM分子中的葡萄

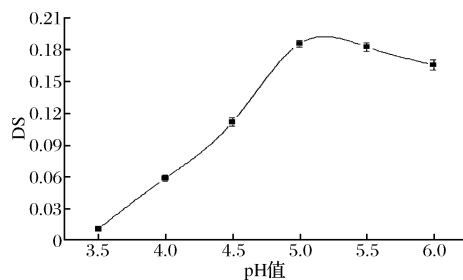


图6 pH值对DS的影响

Fig. 6 Effect of pH value on DS

糖、甘露糖残基打开氢键,游离出羟基,加快酯化反应速度^[6,20]。如图7所示,随着尿素含量的增加,取代度随之增加,当尿素含量达到6% (质量分数)后,尿素自身与KGM发生反应,从而与磷酸盐之间竞争羟基,取代度不再增加。因此尿素含量为6% (质量分数)为宜。

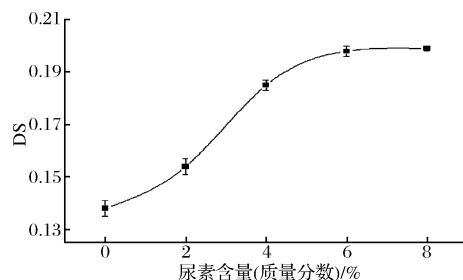


图7 尿素含量对DS的影响

Fig. 7 Effect of urea content on DS

2.2 响应面优化结果

按照中心组合试验设计,设定不同A:正磷酸盐与魔芋葡甘聚糖的摩尔比、B:pH值、C:真空处理时间、D:微波温度。试验结果见表2。多元回归拟合所得取代度(DS)的二次多项回归方程为公式(2):

$$DS = 0.20 + 0.0003333A - 0.0073333B + 0.0013333C - 0.0005D - 0.026AB - 0.00475AC + 0.00675AD + 0.023BC + 0.001BD - 0.00575CD - 0.012A^2 - 0.053B^2 - 0.013C^2 - 0.014D^2 \quad (2)$$

表2 基于4因素3水平的响应面分析中心组合设计实验结果

Table 2 Central composite design, experimental data for three-level-four-factor response surface analysis

序号	n(磷酸盐):n(KGM)	pH值	真空时间/s	微波温度/℃	DS
1	0.6:1	4.5	30	100	0.119
2	0.8:1	4.5	30	100	0.172
3	0.6:1	5.5	30	100	0.153
4	0.8:1	5.5	30	100	0.104
5	0.7:1	5.0	20	90	0.169
6	0.7:1	5.0	40	90	0.183
7	0.7:1	5.0	20	110	0.179
8	0.7:1	5.0	40	110	0.170

续表 2

序号	$n(\text{磷酸盐}):n(\text{KGM})$	pH 值	真空时间/s	微波温度/℃	DS
9	0.6:1	5.0	30	90	0.176
10	0.8:1	5.0	30	90	0.163
11	0.6:1	5.0	30	110	0.169
12	0.8:1	5.0	30	110	0.183
13	0.7:1	4.5	20	100	0.161
14	0.7:1	5.5	20	100	0.100
15	0.7:1	4.5	40	100	0.120
16	0.7:1	5.5	40	100	0.151
17	0.6:1	5.0	20	100	0.171
18	0.8:1	5.0	20	100	0.180
19	0.6:1	5.0	40	100	0.181
20	0.8:1	5.0	40	100	0.171
21	0.7:1	4.5	30	90	0.144
22	0.7:1	5.5	30	90	0.130
23	0.7:1	4.5	30	110	0.134
24	0.7:1	5.5	30	110	0.124
25	0.7:1	5.0	30	100	0.195
26	0.7:1	5.0	30	100	0.202
27	0.7:1	5.0	30	100	0.208
28	0.7:1	5.0	30	100	0.193
29	0.7:1	5.0	30	100	0.205

表 3 方差分析及相关统计参数结果

Table 3 Result of analysis of variance (ANOVA) for quadratic model using DS as response

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob > F	显著性
模型	0.024	14	0.001 739	71.82	<0.000 1	***
A-酯化剂	1.333E-06	1	1.333E-0.06	0.055	0.817 9	
B-pH 值	0.000 645 3	1	0.000 645 3	26.65	0.000 1	**
C-真空时间	2.133E-05	1	2.133E-05	0.88	0.363 9	
D-微波温度	3.000E-06	1	3.000E-06	0.12	0.730 1	
AB	0.0026 01	1	0.002 601	107.41	<0.000 1	**
AC	9.028E-05	1	9.028E-05	3.73	0.074 1	
AD	0.000 182 2	1	0.000 182 2	7.53	0.015 9	*
BC	0.002 116	1	0.002 116	87.38	<0.000 1	**
BD	4.000E-06	1	4.000E-06	0.17	0.690 6	
CD	0.000 132 3	1	0.000 132 3	5.46	0.034 8	*
A^2	0.000 935 4	1	0.000 935 4	38.62	<0.000 1	**
B^2	0.018	1	0.018	759.75	<0.000 1	**
C^2	0.001 056	1	0.001 056	43.60	<0.000 1	**
D^2	0.001 319	1	0.001 319	54.45	<0.000 1	**
残差	3.390E-04	14	2.422E-05			
失拟	1.738E-04	10	1.738E-05	0.42	0.878 2	不显著
纯误差	1.652E-04	4	4.130E-05			
总和	0.025	28				

注:***为差异极显著($P<0.01$);*为差异显著($P<0.05$)。

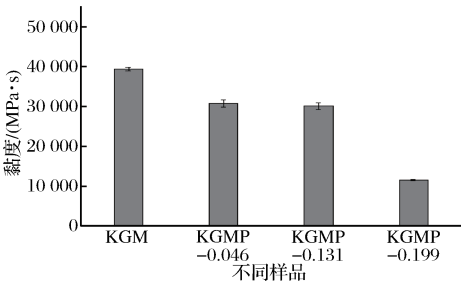


图 8 不同取代度 KGMP 的黏度

Fig. 8 Viscosity of KGMP with different substitution degrees

由表 3 可以看出,模型的 F 值 $<0.000 1$,是极显著的,而失拟项 $P=0.878 2 >0.05$,模型失拟度不显著。这说明该数学模型的建立是高度显著的,具有合理性。即可利用此回归方程确定制备高取代的 KGMP 的最佳工艺。

通过软件分析确定制备 KGMP 的最佳工艺,即磷酸盐与 KGM 摩尔比为 0.72:1、pH 值 4.93、真空处理时间 28.65 s、微波温度 100.55 ℃,此条件下由公式算出的 KGMP 取代度理论值为 0.201。根据所得的分析数据进行 3 组验证试验,验证试验条件为磷酸盐与 KGM 摩尔比为 0.72:1、pH 值 5.0、真空处理时间 29 s、微波温度 100 ℃,KGMP 的 DS 为 0.199,测定结果稳定,标准偏差不大,证明该结果合理可靠。

2.3 表观黏度

图 8 显示,未改性的 KGM 黏度达到 39 417 mPa·s,而改性后 KGMP 黏度均有所下降,且随着取代度的增

加,黏度逐渐降低,当取代度为 0.199 时,KGMP 的黏度下降到 11 516 mPa·s。这是由于在反应过程中,酸和高温的作用下,使得 KGM 分子链发生部分断裂,降低其分子质量。与 SITOHY 等^[21]在制备磷酸酯淀粉时结果类似。

2.4 透光率

如图 9 所示,在 200 ~ 800 nm,与 KGM 相比,KGMP 的透光率增加;随着取代度的增加,KGMP 的透光率增加。这是因为带负电荷的磷酸基团引起的相邻 KGMP 分子之间产生排斥作用,降低链间缔合,增加了

水与 KGMP 相互作用,形成具有高透光率的胶液^[22]。

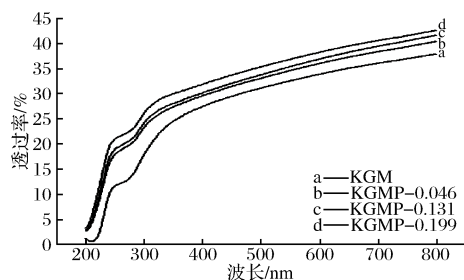


图9 不同取代度 KGMP 的透光率

Fig. 9 Transmittance of KGMP with different substitution degrees

2.5 傅里叶红外光谱分析

KGM 和取代分别为 0.046、0.199 的 KGMP 的红外光谱图如图 10 所示。KGM 在 $3\ 100 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处为 -OH 吸收峰^[7], $890\ \text{cm}^{-1}$ 表示糖结构中的 β -构型^[23], $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 C=O 和 C—O 的伸缩振动特征峰^[5], 表征 KGM 及取代度分别为 0.046、0.199 的 KGMP 存在乙酰基。与 KGM 相比,不同取代度的 KGMP 分别在 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 出现 P=O 的特征吸收峰^[7], $1\ 248\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显降低,说明 KGM 磷酸酯化改性成功。

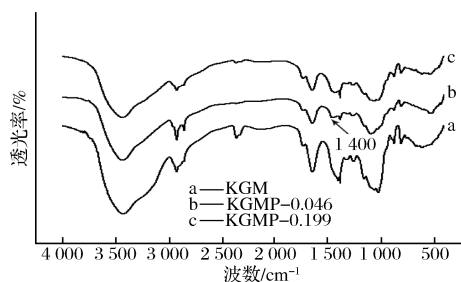


图10 KGM 和 KGMP 的红外光谱图

Fig. 10 FTIR patterns of KGM and KGMP

3 结论

以 NaH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 混合盐为酯化剂对 KGM 进行改性,通过真空辅助微波半干法获得了高取代度 KGMP。短时真空处理能够显著提高产品的 DS;微波加热速度快、加热时间短、加热均匀,反应只需 7 min 就能制备高取代度的 KGMP。真空辅助微波半干法制备 KGMP 减少了酯化剂流失,同时缩短反应时间,能够达到高效、节能、减排、降耗的效果。

真空辅助微波半干改性的最佳工艺条件:微波时间 7 min、微波温度 $100\ ^\circ\text{C}$ 、磷酸盐与 KGM 摩尔比为 0.72:1、真空处理时间 29 s、pH 值 5.0、尿素用量 6%

(质量分数),在此条件下 KGMP 的取代度为 0.199。随着取代度的增加,KGMP 的表观黏度降低,透光率增加。红外光谱表明 KGM 分子上成功引入磷酸基团。

参 考 文 献

- [1] BEHERA S S, RAY R C. Nutritional and potential health benefits of konjac glucomannan, a promising polysaccharide of elephant foot yam, *Amorphophallus konjac* K. Koch: A review[J]. Food Reviews International, 2017, 33(1): 22–43.
- [2] 夏玉红. 硬脂酸-羧甲基魔芋葡甘聚糖酯微波制备工艺及性能研究[D]. 重庆:西南大学, 2010.
- [3] ZHU F. Modifications of konjac glucomannan for diverse applications[J]. Food Chemistry, 2018, 256: 419–426.
- [4] LI Shijie, XIONG Qingping, LAI Xiaoping, et al. Molecular modification of polysaccharides and resulting bioactivities[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2016, 15(2): 237–250.
- [5] XIE Chenxin, FENG Yujun, CAO Weiping, et al. Novel biodegradable flocculating agents prepared by phosphate modification of Konjac[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(4): 566–571.
- [6] 李坚斌, 陈小云, 张帆, 等. 葡甘露聚糖微波法磷酸酯化改性研究[J]. 食品科学, 2015, 36(8): 19–23.
- [7] 王洋. 魔芋阳离子交换树脂新法制备、结构及吸附特性研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2009.
- [8] 王福强. 磷酸酯淀粉微波干法低温制备技术及性质研究[D]. 重庆:西南大学, 2011.
- [9] 张晓宇. 半干法制备两性淀粉研究[D]. 无锡:江南大学, 2005.
- [10] 邓利玲, 钟耕, 刘倍毓, 等. 半干法酶解制备的魔芋葡甘低聚糖性质[J]. 食品科学, 2013, 34(15): 115–119.
- [11] 梁叶星, 熊家艳, 王永红, 等. 辛烯基琥珀酸魔芋葡甘聚糖酯的微波半干法制备工艺及性能[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 163–168.
- [12] 黎斌, 彭桂兰, 吴绍峰, 等. 魔芋真空干燥特性及动力学模型的建立[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(8): 115–122.
- [13] ZHANG Qing, ZHANG Shuai, DENG Liling, et al. Effect of vacuum treatment on the characteristics of oxidized starches prepared using a green method[J]. Starch-Stärke, 2017, 70(3–4): 1700–1716.
- [14] PASSAUER L, LIEBNER F, FISCHER K. Synthesis and properties of novel hydrogels from cross-linked starch phosphates[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 244(1): 180–193.

- [15] 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.87—2016 食品安全国家标准食品中磷的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2016.
- [16] 王建,钱丽. 半干法制备磷酸酯化纤维的工艺研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(6):20-24.
- [17] 李巧云. 淀粉磷酸单酯的微波合成研究[J]. 上海化工, 2003, 17(11):52-54.
- [18] 赵伟,李振花,冯芳. 磷酸单酯淀粉制备工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31(20):89-92.
- [19] 安鸿雁,佟毅,刘馨远,等. 半干法磷酸酯淀粉的制备[J]. 食品工业科技, 2018(5).
- [20] YANG Liping, WANG Haisong, ZHANG Haiwei, et al. Preparation and physicochemical properties of three types of modified glutinous rice starches. [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137:305-313.
- [21] SITOHY M Z, EL-SAADANY S S, LABIB S M, et al. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters [J]. Starch - Stärke, 2015, 52(4):101-105.
- [22] YANG Liping, ZHOU Yibin, ZHENG Xiangyu, et al. Determination of optimum experimental conditions for preparation and functional properties of hydroxypropylated, phosphorylated and hydroxypropyl-phosphorylated glutinous rice starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105(1):317-327.
- [23] 胡敏,胡慰望,谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖磷酸盐酯化反应的研究(Ⅱ)[J]. 武汉大学学报(理学版), 1994(3):101-109.

Preparation of konjac glucomannan phosphate ester with high degree of substitution

LIU Dan¹, DENG Liling^{1, 2}, ZHENG Lianji^{1, 3}, ZHONG Geng^{1*}

1(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

2(Chongqing Institute of Biotechnology Co., Ltd, Chongqing 401121, China)

3(Chongqing Institute of Food Industry, Chongqing 400020, China)

ABSTRACT Using microwave irradiation with vacuum-assisted method, konjac glucomannan phosphate ester (KGMP) with high degree of substitution was produced by semi-drying konjac glucomannan (KGM) and the mixture of NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 . Based on single-factor experiments, effects of microwave time, microwave temperature, molar ratio of esterifying agent to KGM, vacuum treatment time, pH value, and urea dosage on the degree of substitution of KGMP were studied. The results showed that the optimal conditions were as follows: at pH = 5.0, microwaving at 100 °C for 7 min, with 0.72:1 as the molar ratio of esterifying agent to KGM, vacuum treating for 29 s, and with 6% urea. The substitution degree of KGMP was 0.199. With increasing substitution degree, the product viscosity decreased, and the light transmittance significantly increased. Infrared spectroscopy indicated that phosphate groups were introduced to KGM, confirming the formation of KGMP.

Key words konjac glucomannan; phosphation; vacuum treatment; microwave semi-dry method; degree of substitution