

4 种凝结型亲水胶体对酸性低温杀菌魔芋凝胶品质的改善作用

胡 帅, 刘 沙, 冯娅萍, 张勉羚, 牛丽亚, 肖建辉*

(江西农业大学食品科学与工程学院 南昌 330045)

摘要 为改善通过酸性低温杀菌(95 °C, 30 min)制备的魔芋凝胶品质,分别将可得然胶、结冷胶、 κ -卡拉胶和琼脂 4 种凝结型亲水胶体与该凝胶进行复配,以流变、质构、水分分布、微观结构等为指标评价其对复合凝胶品质的改善效果。结果表明:与空白对照组相比,添加 4 种亲水胶体均使碱诱导前复合凝胶的复合黏度降低,损耗正切值提高,即流动性能增强。不同亲水胶体对复合凝胶质构特性的改变不同,在经过酸性低温杀菌后,添加可得然胶可以提高 9.8% 的弹性,添加结冷胶、 κ -卡拉胶和琼脂分别可以提高 94.6%, 159.0%, 65.2% 的咀嚼性。此外,4 种亲水胶体都增强了与水的结合能力,同时减少酸性低温杀菌对网络结构的破坏。这种效应可能是因分子间通过氢键作用加强复合凝胶的网络结构而实现的。结论:亲水胶体改善了 KGM 复合凝胶的结构强度,丰富了其口感类型,为相关产品的开发或优化提供了理论参考。

关键词 魔芋葡甘聚糖; 亲水胶体; 复合凝胶; 酸性低温杀菌

文章编号 1009-7848(2024)12-0246-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.12.022

魔芋是一种多年生草本植物,在我国主要分布在东南和西南地区^[1]。新鲜魔芋经干法或湿法加工后得到魔芋精粉,其主要成分为魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan, KGM),具有良好的亲水性、增稠性、胶凝性等。常用碱诱导热固化的方式制备 KGM 凝胶,是一种良好的仿生食品加工基底^[2],可制作成仿生椰果、仿生毛肚、仿生素虾等^[3-6],然而,碱诱导的 KGM 凝胶存在着明显的质量缺陷,如结构粗糙,碱味过重,颜色不佳等^[7]。

研究人员采用引入乙醇、冻融循环、酸处理等方法来降低碱所带来的不利影响,经乙醇与冻融循环处理,与常规碱诱导的魔芋凝胶具有显著的物理性质的差异^[8-10]。本课题组前期结合魔芋仿生产品的生产成本,可接受度,杀菌及贮藏等因素,选择将柠檬酸溶液(pH=3)与碱诱导热固化的魔芋复合凝胶混合,包装后杀菌(95 °C, 30 min)的处理方法,即低温酸性杀菌方法处理碱诱导热固化的 KGM 复合凝胶,制备出光滑、透明、无异味的魔芋基凝胶。低温杀菌相对高温杀菌、高压杀菌、微波杀菌等方法对设备及包材的要求低,具有生产成本低等优点,再结合酸性环境可以大幅提高杀

菌效果及抑制杀菌后微生物的生长繁殖,使产品可在室温下长期贮藏^[11]。然而,低温酸性杀菌会损伤凝胶的网络结构,导致凝胶的孔洞增大、品质下降等问题^[12-14]。

亲水胶体的复配是一种常用的改善凝胶品质的方法,其化学成分主要是天然多糖及其衍生物,不同亲水胶体复配后会通过分子间或分子内相互作用产生新的性质,从而调节产品的口感、外观、结构等,拓宽其应用领域^[15-16]。例如:王傲然等^[17]将琼脂糖与卡拉胶进行复配,有效降低了凝胶的脱水效应与渗透性。Farhah 等^[18]将海藻酸钠与卡拉胶复配用于生产螺旋藻冰淇淋,在不影响其色香味的前提下,提高了其质构稳定性。研究表明,可得然胶(Curdlan, Cud)、结冷胶(Gellan gum, Gel)、卡拉胶(κ -Carrageenan, Car)、琼脂(Agar)这 4 种亲水胶体具有十分优秀的胶凝性能,均可在添加或不添加外界离子的情况下,通过改变温度形成高凝胶强度的凝胶^[1]。

本研究基于预试验结果,分别选择 1.0 g/100 mL 的 Cud、Gel、Car、Agar 与 KGM 复配,通过酸性低温杀菌处理碱诱导热固化的复合凝胶,使用流变仪、质构仪、核磁共振成像分析仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、射线衍射仪来表征凝胶的改善效果,旨在改善其凝胶结构,从而适应更多的应用场景。

收稿日期: 2023-12-01

基金项目: 江西省现代农业产业技术体系建设专项
(JXARS-19-4)

第一作者: 胡帅,男,硕士生

通信作者: 肖建辉 E-mail: xiaojh666666@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋精粉(魔芋葡甘聚糖质量分数 $\geq 75\%$,黏度 $\geq 25\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$),湖北一致魔芋生物科技有限公司;海藻酸钠(Sodium alginate, SA),青岛海之林生物科技开发有限公司;可得然胶,吉林恩柏生物科技有限公司;低酰型结冷胶,江苏久佳生物科技有限公司; κ -卡拉胶,浙江上方生物科技有限公司;琼脂,深圳乐孚生物科技有限公司;其它化学试剂均采购于西陇科技股份有限公司;试验过程中所使用的水均为超纯水。

1.2 主要仪器与设备

FA224精密电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;FE28 pH计,上海锐析仪器设备有限公司;DHR-2流变仪,美国TA公司;TEE32型TA-XT Plus质构仪,英国Stable Micro Systems公司;MicroMR-25核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司;Zeiss evo 18扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司集团;FTIR7000傅里叶变换红外光谱仪,美国瓦里安公司;XRD-7000 X射线衍射仪,日本岛津公司;TF-FD-1压盖型冷冻干燥机,上海田枫实业有限公司;Mili-Q超纯水机,美国默克公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备 分别称取固定的KGM(2.5 g/100 mL)、SA(1.0 g/100 mL)、 Na_2CO_3 (0.25 g/100 mL)与不同的亲水胶体(1.0 g/100 mL)进行混合。其中空白对照组不添加亲水胶体,其余4组分别添加Cud、Gel、Car、Agar。将混合粉末与水搅拌均匀后放置于室温诱导,充分水合溶胀4 h,所得胶体即为溶胀胶体,用模具制成直径和高度都为8 mm的圆柱体颗粒。将颗粒加热固化(95 °C,30 min)后分为两部分,一部分按比例(1:1)与超纯水混合,即为酸性低温杀菌前(Before acidic low-temperature sterilization, BALTS)的复合凝胶,另一部分按比例(1:1)与柠檬酸水溶液(pH=3)混合后进行杀菌(95 °C,30 min),即为酸性低温杀菌后(After acidic low-temperature sterilization, AALTS)的复合凝胶。制得样品置于4 °C下或冷冻干燥后待用。

1.3.2 流变特性的测定 参照Zhou等^[9]的方法稍

作修改,使用流变仪对样品进行流变特性的测试。测试方法:将1.3.1节中制备的溶胀胶体加载至流变仪直径为40 mm平板样品台上,下压后去除多余样品,加少量硅油以减少水分蒸发,选择频率扫描(Oscillation Frequency)模式测试样品的黏弹性模量在角频率变化下的趋势。测试程序参数:测试间隙1 000.0 μm ,测试温度25 °C,应变5%,扫描范围0.1~100 rad/s。以上测试在样品线性黏弹性区域范围内。

1.3.3 质构特性的测定 参照Chen等^[10]的方法稍作修改,使用质构仪对样品进行质构测试。测试方法:将1.3.1节中制备的酸性低温杀菌前后复合凝胶样品置于P/50探头正下方的载物台上,选择TPA模式测试样品的硬度、弹性等指标。测试参数:测前速度2 mm/s,测试速度5 mm/s,测后速度5 mm/s,形变量80%,触发力7 g。

1.3.4 水分分布的测定 参照Liu等^[11]的方法稍作修改,使用核磁共振成像分析仪对样品进行弛豫测量和质子分布的测定。测试方法:将1.3.1节中制备的酸性低温杀菌前后复合凝胶样品置于直径20 mm的玻璃管中,使样品覆盖磁场2 cm以上后进行测试。横向弛豫时间通过CPMG脉冲序列测量,测试参数:共振频率21 MHz,磁体温度32 °C,重复采样间隔时间(TW)3 000 ms,时延参数(TE)0.2 ms,累计加样次数(NS)4次,回波个数(NECH)10 000。测量后,对采样数据进行单组分反演得平均弛豫时间 T_2 ,进行多组分反演得弛豫时间 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 和弛豫时间曲线。质子分布伪彩图的测试方法:通过多片自旋回波(MSE)序列测试样品得到核磁共振成像(MRI)后,使用MALAB软件进行伪彩处理。

1.3.5 微观结构观察 参照Jiang等^[12]的方法稍作修改,使用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行微观结构的测试。测试方法:将1.3.1节中制备的酸性低温杀菌前后复合凝胶冻干样品用导电双面胶带放在扫描电子显微镜的样品架上,然后用小型离子溅射仪器在观察面喷洒金粉,在13.0 kV的加速电压下,获得放大倍数为20 \times 和100 \times 的样品横截面形貌图像。

1.3.6 相互作用的测定 参照Li等^[13]的方法稍作修改,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR Spec-

trometer)扫描样品的红外光谱。制样方法:将1.3.1节中制备的酸性低温杀菌前、后复合凝胶冻干样品打成粉末(过200目筛),与溴化钾(KBr)按照质量比1:100混合研磨并压片。扫描参数:光谱扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描累加次数32次。

1.3.7 复合凝胶晶体结构的测定 参照 Qiao 等^[21]的方法稍作修改,使用X射线衍射仪(XRD)对测试样品进行光谱扫描。测试方法:将1.3.1节中制备的冻干样品粉末平铺在样品槽上并压紧待测,测试参数:管电压40 kV,管电流30 mA,2 θ 扫描,扫描范围 $4\sim 40^\circ$,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.4 数据处理

每个指标至少重复测定3次。数据结果以得到数据的平均值 \pm 标准差表示,SPSS 20.0软件用于数据的统计分析,Origin Pro 2021软件用于数据处理与图片绘制。

2 结果与分析

2.1 不同亲水胶体对溶胀胶体流变特性的影响

损耗正切值($\tan\delta$)为损耗模量(G'')除以储能模量(G'), $\tan\delta$ 越小表示体系的弹性越强。由图1a与图1b可以看出,随着角频率的增加, G' 和 G'' 均呈现缓慢增加的趋势, G' 的增加速率相比 G'' 更快。由图1d可以看出,所有流体的 $\tan\delta$ 均小于1,即所有溶胀胶体都满足 $G'>G''$,说明此时的复合凝胶是典型的凝胶体系,其中的交联主要为分子链物理缠结^[22]。由图1c可以看出,所有溶胀胶体的复合黏度都表现出明显的角频率依赖性,即频率越高黏度越低,这可能是形成了缠结网络或交联聚合物链,在高剪切速率下,新形成的缠结不能补偿被解缠的缠结,因此观察到黏度下降,是典型的剪切稀化流体状态^[23-24]。

从图1还可以看出,KGM与不同亲水胶体组合时,复合凝胶的 G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ 、复合黏度均呈现出一定差异。其中,溶胀胶体的 $\tan\delta$ 主要受到KGM

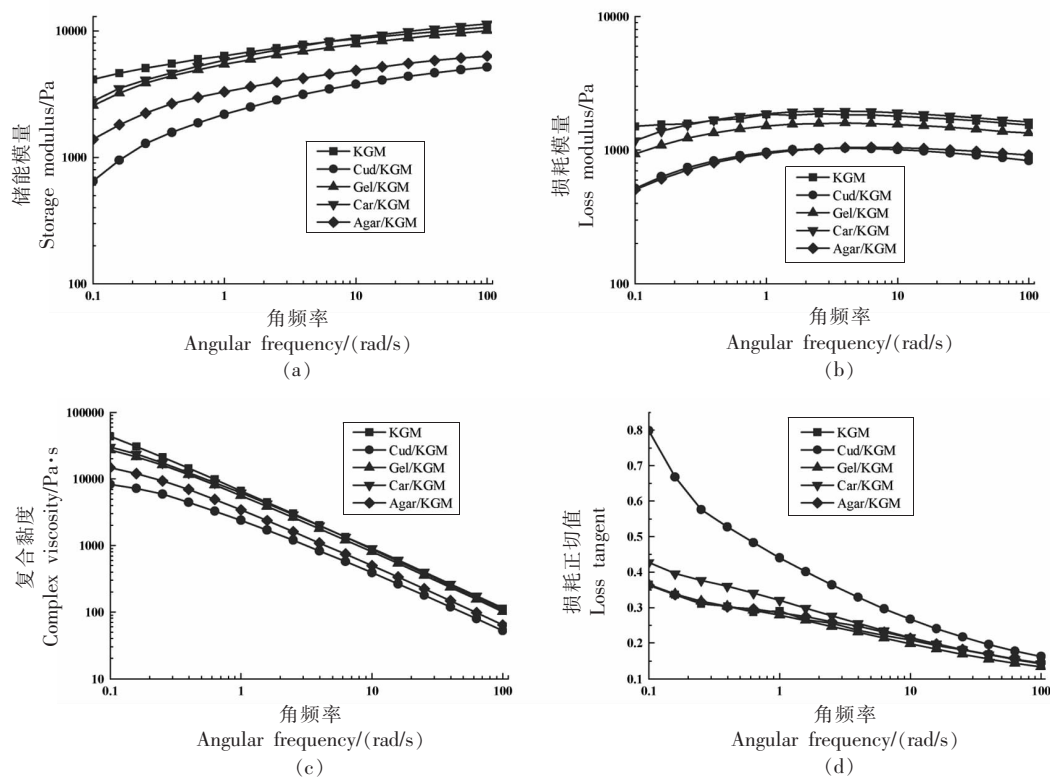


图1 不同亲水胶体与KGM溶胀胶体频率扫描曲线

Fig.1 Frequency scan curves of different hydrocolloids with KGM swelling gels

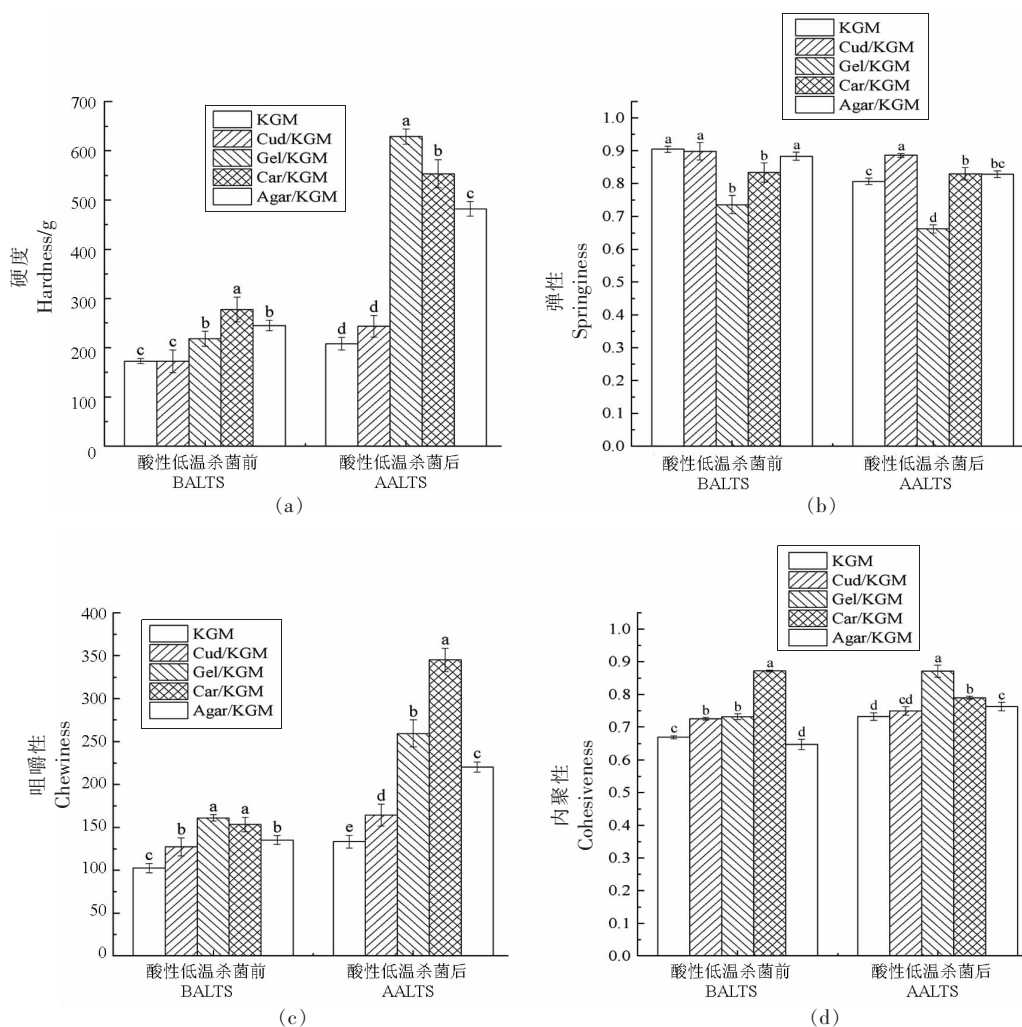
水合溶胀效果的影响,Gel 组和 Agar 组的 $\tan\delta$ 与空白组相似;Car 组 $\tan\delta$ 略高于空白组;而 Cud 组 $\tan\delta$ 显著空白组,这是因为 Cud 在室温下会形成均匀分散的悬浮液,影响了 KGM 的水合溶胀效果。对于溶胀胶体的复合黏度而言,Car 组和 Gel 组在低频下的复合黏度低于空白组,高频下的复合黏度约等于空白组,说明 Car 和 Gel 与 KGM 之间形成的相互作用是更耐高频剪切相互作用;而 Agar 组和 Cud 组的复合黏度都显著低于空白组,可能是因为 Agar 和 Cud 与 KGM 之间的缠结网络或交联聚合物链交联程度低于空白组。综上所述,虽然对照组的固形物质量分数相对空白组更高,但成型前各组的复合黏度都低于空白组,可见在

相同固形物质量分数下,添加亲水胶体可以进一步降低碱诱导前凝胶的黏度。

2.2 不同亲水胶体对复合凝胶质构特性的影响

如图 2 所示,根据复合凝胶的性质,选取了 TPA 结果中硬度、弹性、咀嚼性和内聚性 4 个力学参数进行研究。总整体来看,经酸性低温杀菌后,各组的硬度提高,弹性降低,咀嚼性提高,内聚性除 Car 组降低外,其它组均有提高。这可能是因为各组样品所受的热作用可能抵消了酸性环境所带来的部分对复合凝胶质构的不利影响,使凝胶的内聚性得到了进一步的增强。

酸性低温杀菌前,Cud 组的咀嚼性、内聚性均高于对照组,硬度、弹性与对照组无显著性差异;



注:柱上不同的小写字母代表数据间的显著性差异($P < 0.05$)。

图 2 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前后的质构特性参数

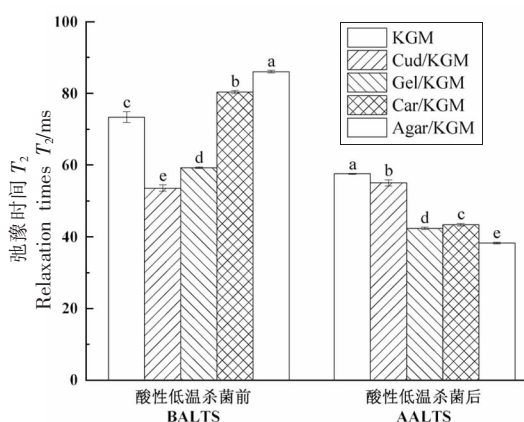
Fig.2 Textural parameters of different hydrocolloids with KGM composite gels before and after acidic low-temperature sterilization

Gel 组的硬度、咀嚼性、内聚性均高于对照组,弹性低于对照组;Car 组的硬度、咀嚼性、内聚性均高于对照组,弹性和对照组几乎一致;Agar 组的硬度、咀嚼性均高于对照组,弹性和对照组无显著性差异,内聚性略低于对照组。酸性低温杀菌后,Cud 组的硬度、咀嚼性、内聚性均有提升,弹性虽下降,但相比对照组下降程度小;Gel 组的硬度、咀嚼性、内聚性均有较大提升,弹性略微下降,这也对应着 Gel 形成的凝胶特点,硬度较大的脆性凝胶^[25];Car 组的硬度、咀嚼性有较大提升,弹性略高于对照组,内聚性略有下降,这也对应着 Car 形成的凝胶弹韧脆的特点;Agar 组的硬度、咀嚼性、内聚性均有提高,弹性略微下降。总而言之,不同亲水胶体的添加会对凝胶的质构特性产生影响,复合凝胶的口感变化趋势都与添加的亲水胶体本身形成的凝胶口感方向一致,说明 KGM 的存在提高了不同亲水胶体对酸和热的耐受。这些复合凝胶质构特点是:Cud 的添加可以有效地保持弹性,使其具有开发成仿生鲍鱼的潜力;Agar 与 Gel 较为相似,都可以提高其硬度、咀嚼性、内聚性,最后获得质地硬脆的凝胶,但 Gel 在提高凝胶硬度及内聚性方面更加有效,使其具有开发成仿生牛肉丸的潜力;Car 则在提高复合凝胶咀嚼性方面最有效,使其具有开发成仿生果脯、肉脯的的潜力。

2.3 不同亲水胶体对复合凝胶水分分布的影响

根据 LF-NMR 的原理,质子所处的化学环境不同导致质子的弛豫时间 T_2 长短不同,水分的自由程度也不同, T_2 越短则代表水分与基质结合越紧密,越不容易流动,反之则代表质子自由度越高,流动能力越强,因此通过 T_2 长度可以了解复合凝胶中的水分状态^[26]。从图 3 可以看出,空白组酸性低温杀菌后的弛豫时间变小,说明酸性低温杀菌对凝胶中的水分子的状态会产生影响,使得水分与凝胶结构结合更紧密,流动性更弱。不同的亲水胶体对酸性低温杀菌的适应能力不同,酸性低温杀菌前后 Cud 组 T_2 略微上升,Gel 组 T_2 略微下降,Car 组、Agar 组 T_2 显著下降,即这两种亲水胶体可以显著的使水分与凝胶网络产生更加紧密的结合,减弱水分的流动性。

图 4 为添加不同亲水胶体的 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前后弛豫时间的分布, T_{21} (0.01~1



注:柱上不同的小写字母代表数据间的显著性差异($P < 0.05$)。

图 3 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前后的弛豫时间 T_2

Fig.3 Relaxation times T_2 before and after acidic low-temperature sterilization of different hydrocolloids with KGM composite gels

ms)反映与大分子密切相关的水即结合水, T_{22} (1~100 ms)反映凝胶结构内的水即滞化水, T_{23} (100~10 000 ms)反映凝胶结构外的水即自由水^[27]。由图 4a 可以看出酸性低温杀菌前所有复合凝胶中的水分主要以半滞化水半自由水的状态存在,以较弱的结合状态充斥在凝胶网络中,其中,Cud 组中滞化水的比例最大。观察图 4b,各组曲线均在对照组的左侧,即不同亲水胶体均可以不同程度的增强酸性低温杀菌后复合凝胶内部空间网络结构锁水的能力,其中,Agar 组最显著的增加了复合凝胶中滞化水比例。总体而言,Cud 会显著提高酸性低温杀菌前复合凝胶的持水性,4 种亲水胶体的添加相对于空白组都可以提高酸性低温杀菌后复合凝胶的持水性,其中,Agar 的提高程度最大。

根据 LF-NMR 的原理,伪彩图中从蓝色到黄色到红色表示氢质子越来越活动,也即水分流动性越来越强。由图 5 可以观察到, A_1 图中,红色区域分布较广且颜色较深,表示其具有良好的持水性但凝胶网络与水分的结合力较弱,因此也较容易析水导致脱液收缩。酸性低温杀菌后,由于 KGM 网络凝胶的水分发生了新的平衡与重新结合,凝胶外层出现部分绿色氢质子(A_2),这是一些与凝胶网络结合更加紧密的水分。观察添加不同亲水胶体的组别酸性低温杀菌前后质子分布,Cud

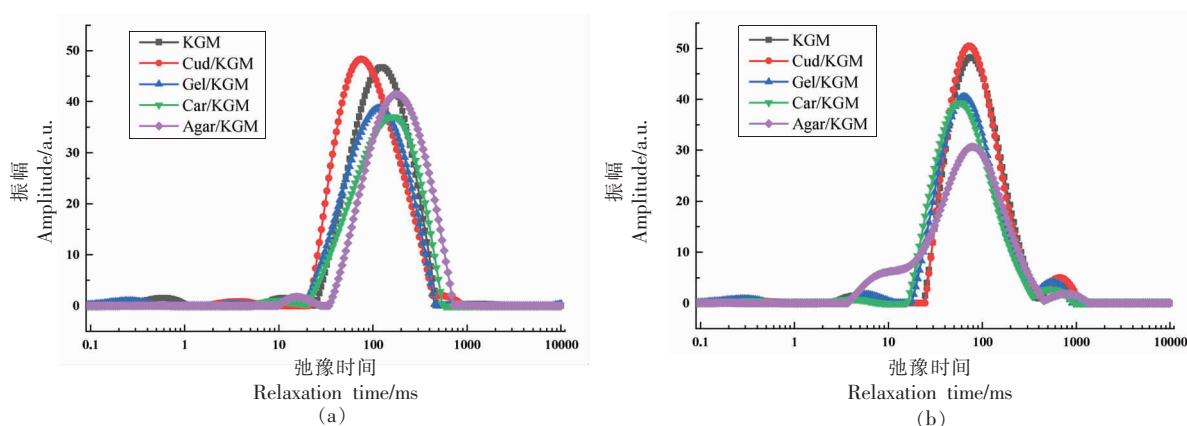
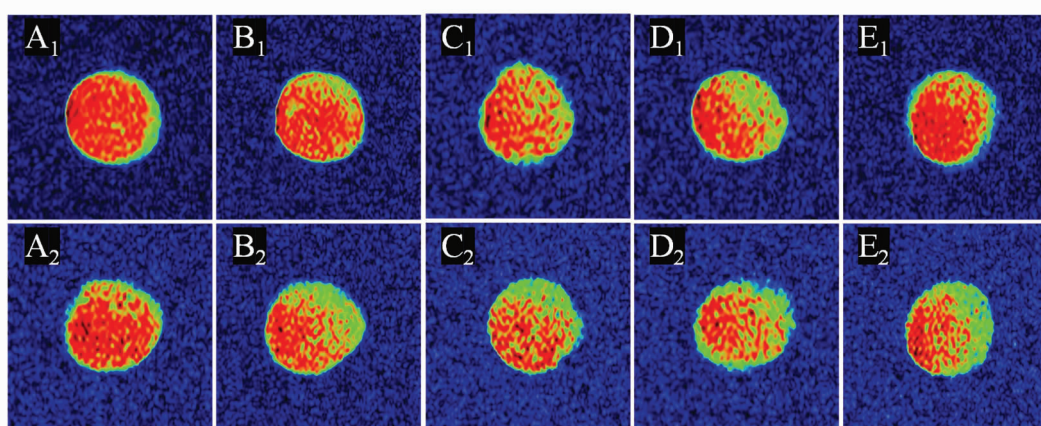


图 4 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前(a)后(b)的反演指数谱

Fig.4 Inversion index spectra of different hydrocolloids with KGM composite gels before (a) and after (b) acidic low-temperature sterilization

组(B_1 、 B_2)主要也是在凝胶外层出现了更多的绿色氢质子,但相比空白对照组总绿色氢质子更多。Gel 组(C_1 、 C_2)、Car 组(D_1 、 D_2)、Agar 组(E_1 、 E_2)中,凝胶内层的绿色氢质子增多且总体分布区域增加,这说明这 3 种亲水胶体都在酸性低温杀菌过

程中显著地改变凝胶结构中氢质子的活跃程度,降低了水分子在凝胶网络结构中的流动性,这与 T_2 值所得到的结果是相似的,同时这种更加紧密结合的水分状态可能也伴随着凝胶强度的加强。



注: A~E 分别对应空白组、Cud 组、Gel 组、Car 组和 Agar 组;下标 1、2 分别对应酸性低温杀菌前、酸性低温杀菌后。

图 5 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前后的质子分布伪彩图

Fig.5 Pseudo-color map of proton distribution of different hydrocolloids with KGM composite gels before and after acidic low-temperature sterilization

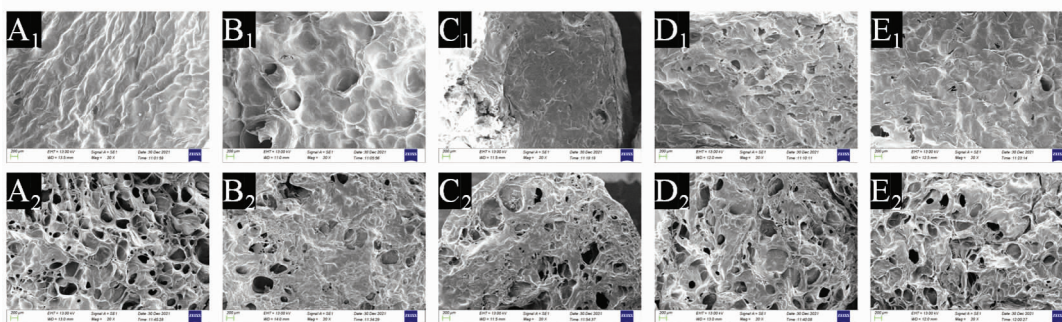
2.4 不同亲水胶体对复合凝胶微观结构的影响

研究表明,KGM 链在与碱(Na_2CO_3)混合后会立即发生脱乙酰化,诱发 KGM 链的自我包装,进一步加热则会导致分子内部氢键的分布排列发生改变,KGM 链的单螺旋结构消失,同时 KGM 链从随机线圈状的结构转变为自组装丝状结构,形成由脱乙酰基部分组成的连接区,基本形成凝胶。图

6 为复合凝胶在酸性低温杀菌前后横截面微观结构图。从图 6 中 A_1 ~ E_1 可以看出,酸性低温杀菌前,不同的亲水胶体和 KGM 所形成的复合凝胶都是相似的具有较好坚实性、连续性的结构。在酸性低温杀菌后,各组均呈现出孔洞增多或增大、孔隙增多的现象。其中空白组 A_2 与添加不同亲水胶体的 KGM 复合凝胶(B_2 ~ E_2)的微观形貌相比孔洞分

布最多且孔隙较大,这证明了不同亲水胶体添加后与原本的 KGM 网络结构具有一定的相互作用,这些亲水胶体可能或填充、或缠绕、或穿插在了 KGM 网络结构中,从而减少了复合凝胶的孔隙和孔洞,提高了凝胶的结构稳定性。此外,还可以观察到 Gel(C₂)可以使酸性低温杀菌后的复合凝胶

形成更加坚实、平整和更厚的片层结构,这说明了 Gel 使复合凝胶有更多的结合带和更短的交联壁,使得凝胶的网络结构更加致密。总而言之,不同的亲水胶体都可以减弱复合凝胶微观结构中孔洞增多或增大、孔隙增多的现象,增强复合凝胶的结构稳定性。



注:A~E 分别对应空白组、Cud 组、Gel 组、Car 组和 Agar 组;下标 1、2 分别对应酸性低温杀菌前、酸性低温杀菌后。

图 6 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前后的微观结构图($\times 20$)

Fig.6 Microstructure map of different hydrocolloids with KGM composite gels before and after acidic low-temperature sterilization($\times 20$)

2.5 不同亲水胶体对复合凝胶相互作用的影响

FTIR 是一种鉴定凝胶结构中的有机官能团常用手段。当结构中的化学基团发生改变时,就会在光谱中出现如吸收峰位置的移动或吸收带的增强等改变。由图 7 可得,所有凝胶样品在酸性低温杀菌前、后都在 3420 cm^{-1} 附近和 1620 cm^{-1} 附近有较宽的吸收带吸收峰,这分别对应着 OH-基团的拉伸和分子间氢键的 C-O-键的振动,亲水胶体的添加让酸性低温杀菌前、后的复合凝胶中的这两个吸收峰都往低波数位置移动,说明了添加了

亲水胶体的 KGM 复合凝胶内部氢键作用的加强; 2920 cm^{-1} 附近的峰源于 C-H 的不对称拉伸,酸性低温杀菌后葡萄糖和甘露糖在 880 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处附近的峰的减弱, 1050 cm^{-1} 处的峰略微向高波数偏移并呈现吸收带减弱,这是氢键作用下 O-H 键耦合振动的自然响应^[28]。不同亲水胶体对酸性低温杀菌后复合凝胶具有不同的影响,添加 Gel 使复合凝胶 OH-的吸收带从 3439.8 cm^{-1} 移动至 3417.2 cm^{-1} ,分子间氢键吸收峰由 1637.2 cm^{-1} 移动至 1615.4 cm^{-1} ,且吸收带变得更加尖锐,

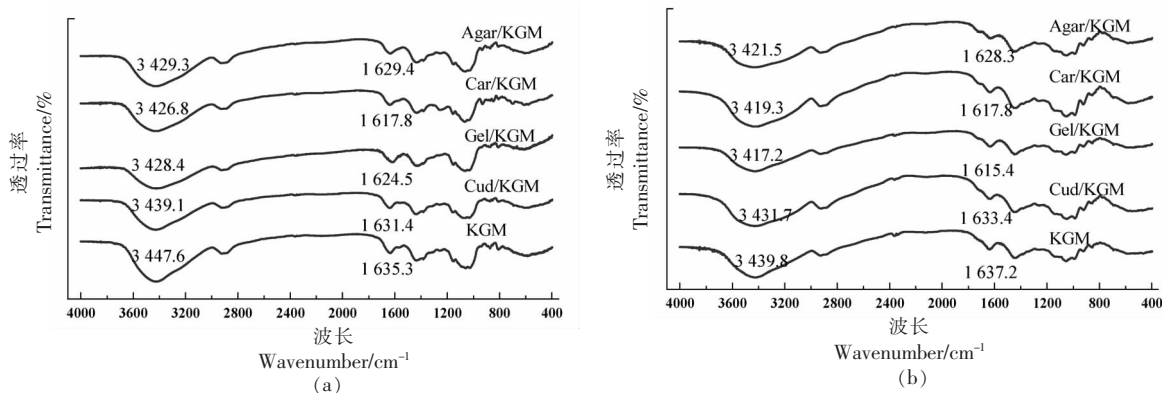


图 7 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前(a)后(b)的 FTIR 光谱图

Fig.7 FTIR spectra of different hydrocolloids with KGM composite gels before (a) and after (b) acidic low-temperature sterilization

这可能是由于酸性低温杀菌中温度的变化导致 Gel 由热可逆线圈向双螺旋链过渡,螺旋通过未缠绕的多糖区域自组装成簇,从而与 KGM 发生了更强的相互作用,Car 与 Agar 也发生了类似的氢键吸收峰向低波数移动现象,这也是 Car 和 Agar 与 KGM 间协同作用的影响^[29]。总而言之,不同亲水胶体在酸性低温杀菌过程中与 KGM 发生了更强的氢键相互作用,通过自身多糖链展开与转变的过程与原凝胶网络结合从而加固了凝胶网络结构,使酸性低温杀菌后的复合凝胶强度增加。

2.6 不同亲水胶体对复合凝胶晶体结构的影响

如图 8 所示在酸性低温杀菌前(a),所有的凝胶都在 $2\theta=20.1^\circ$ 处有 1 个较宽的峰衍射峰,这是

典型的无定形区域的特征^[30]。并且在图 8a 中,所有的复合凝胶都在 $2\theta=29.1^\circ$ 处有 1 个尖锐的小特征峰,且随着不同亲水胶体的加入峰高度略有不同,但 4 种亲水胶体的加入没有使复合凝胶出现新的特征峰,这表明 4 种亲水胶体都没有系统地改变复合凝胶的晶体结构。结合图 8b 来看,所有样品在 $2\theta=29.1^\circ$ 处的小特征峰都随着酸性低温杀菌而消失,由于酸性低温杀菌会中和残留在复合凝胶中的余碱,所以酸性低温杀菌前 $2\theta=29.1^\circ$ 处的小特征峰可能是复合凝胶中的余碱所形成的小结晶。总而言之,亲水胶体的加入会与体系产生相互作用但不会改变其晶体结构,复合凝胶主要呈无定形区域存在,具有较好的相容性。

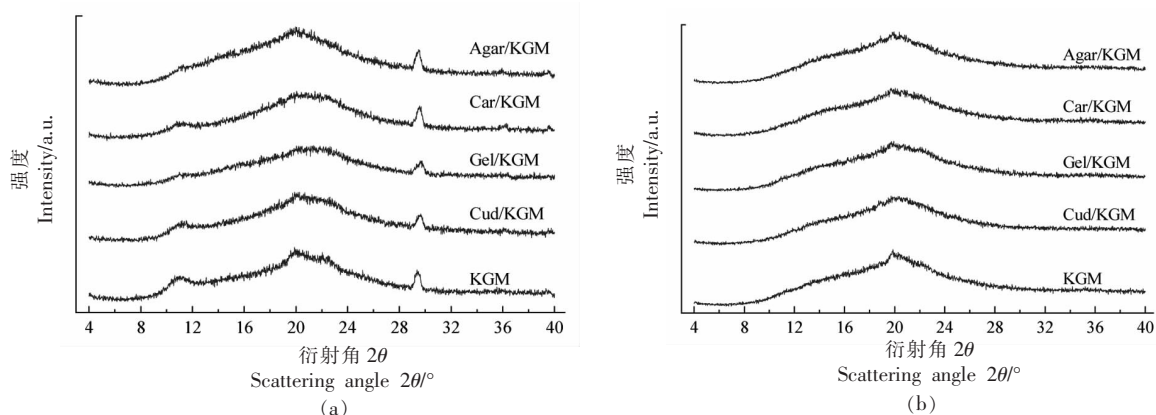


图 8 不同亲水胶体与 KGM 复合凝胶酸性低温杀菌前(a)后(b)的 XRD 谱

Fig.8 XRD spectra of different hydrocolloids with KGM composite gels before (a) and after (b) acidic low-temperature sterilization

3 结论

本研究在前期通过酸性低温杀菌制备碱诱导热固化的 KGM 复合凝胶基础上,通过添加 4 种不同的亲水胶体,探究其对 KGM 复合凝胶在酸性低温杀菌前、后的凝胶品质改善作用。结果表明,4 种亲水胶体的添加都降低了 KGM 体系成型前的复合黏度,提高了损耗正切值,增强了溶胀胶体的流动性能,且其余各项指标都表明,这种流动性能的增强并不会降低复合凝胶的凝胶强度,这是有利于相关产品生产过程中搅拌、造型等工艺的。4 种亲水胶体都可以改善酸性低温杀菌的碱诱导 KGM 复合凝胶的口感,Cud 的添加可以有效地保持弹性,具有开发成仿生鲍鱼的潜力;Gel 与 Agar

都可以获得质地硬脆的凝胶,具有开发成仿生牛肉丸的潜力;Car 则可以获得更有咀嚼性的复合凝胶,具有开发成仿生果脯、肉脯的潜力。4 种亲水胶体的添加都显著地提高了酸性低温杀菌后复合凝胶的锁水能力。通过微观结构观察与 FTIR 和 XRD 分析,发现 4 种亲水胶体的添加都可强化酸性低温杀菌后复合凝胶的网络结构,亲水胶体与 KGM 间主要相互作用方式为氢键作用,复合凝胶主要呈无定形结构。综上所述,4 种亲水胶体的添加使经酸性低温杀菌制备的碱诱导热固化 KGM 复合凝胶具有更丰富的口感类型和更高的结构强度,为相关产品的开发或优化提供了理论参考。

参 考 文 献

- [1] 杨镛, 臧一字, 吴鹏, 等. 多糖类食品胶体的功能特性及其在食品加工中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 283-292.
YANG R, ZANG Y Y, WU P, et al. Research progress on properties of polysaccharide-based food colloid and its application in food processing [J]. Food Science, 2024, 45(5): 283-292.
- [2] YULIARTI O, NG L, KOH W M, et al. Structural properties of meat analogue with added konjac gels [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 142: 108716.
- [3] DU M J, ZHANG Y, ZHAO Y G, et al. Agarose/konjac glucomannan double network hydrogels to mimic the texture of beef tripe [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108173.
- [4] CHEN Y L, SONG C Z, LV Y K, et al. Konjac glucomannan/kappa carrageenan interpenetrating network hydrogels with enhanced mechanical strength and excellent self-healing capability [J]. Polymer (Guilford), 2019, 184: 121913.
- [5] ZHANG Q B, HUANG L, LI H, et al. Mimic pork rinds from plant-based gel: The influence of sweet potato starch and konjac glucomannan [J]. Molecules, 2022, 27(10): 3103.
- [6] YANG J Y, JIANG S, ZHU S J, et al. Konjac glucomannan/xanthan gum/sodium alginate composite hydrogel simulates fascial tissue by pre-stretching and moisture regulation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 239: 124253.
- [7] LIU Z J, REN X, CHENG Y Q, et al. Gelation mechanism of alkali induced heat-set konjac glucomannan gel [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 116: 244-254.
- [8] SONG Q H, WU L L, LI S, et al. Aggregation of konjac glucomannan by ethanol under low-alkali treatment [J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100407.
- [9] ZHOU Y, WU L L, TIAN Y, et al. A novel low-alkali konjac gel induced by ethanol to modulate sodium release [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103: 105653.
- [10] CHEN J, YANG X Y, XIA X L, et al. Low temperature and freezing pretreatment for konjac glucomannan powder to improve gel strength [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222: 1578-1588.
- [11] MUDALAL S, KANAN D, ANABTAWI O, et al. Application of the hurdle technology concept to the fresh Za'atar (*Origanum syriacum*) preservation [J]. Foods, 2022, 11(19): 3002.
- [12] LIANG X M, ZHENG Q Y, LIU Z J, et al. Facile post-gelation soaking strategy toward low-alkaline konjac glucomannan gels [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 225: 1204-1211.
- [13] YANG K, WANG Z, NAKAJIMA T, et al. The effect of degradation on κ -carrageenan/locust bean gum/konjac glucomannan gels at acidic pH [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 744-749.
- [14] AGOUB A A, SMITH A M, GIANNOULI P, et al. 'Melt-in-the-mouth' gels from mixtures of xanthan and konjac glucomannan under acidic conditions: A rheological and calorimetric study of the mechanism of synergistic gelation [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(4): 713-724.
- [15] LI Z Y, ZHANG L, MAO C L, et al. Preparation and characterization of konjac glucomannan and gum arabic composite gel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 2121-2130.
- [16] 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.
- [17] 王傲然, 毕福洋, 武龙. 卡拉胶对琼脂糖凝胶不同贮存时间的渗透性及脱水效应的影响 [J]. 现代食品, 2019(24): 165-167.
WANG A R, BI F Y, WU L. The study of the storage time dependence on the water permeability and syneresis under compression in iota-carrageenan added agarose gels [J]. Modern Food, 2019 (24): 165-167.
- [18] FARHAH A N, EKANTARI N. Combination of sodium alginate and kappa-carrageenan increases texture stability of *Spirulina platensis* ice cream [J]. E3S Web of Conferences, 2020, 147: 3006.
- [19] LIU S, XIAO J H, FENG Y P, et al. Anthocyanin-fortified konjac glucomannan/sodium alginate composite edible boba: Characteristics of texture, microstructure, *in vitro* release behaviour and antioxidant capacity [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(3): 1791-1801.

- [20] JIANG J, ZONGO A W, GENG F, et al. Effect of ethanol on preparation of konjac emulgel-based fat analogue by freeze-thaw treatment[J]. *Foods*, 2022, 11(20): 3173.
- [21] QIAO D L, LI H, JIANG F, et al. Incorporation of κ -carrageenan improves the practical features of agar/konjac glucomannan/ κ -carrageenan ternary system [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2023, 12(2): 512-5119.
- [22] CUI S W. Food carbohydrates; chemistry, physical properties, and applications[Z]. Portland: Ringgold, Inc, 2005: 182-214.
- [23] XU W, XIONG Y Z, LI Z F, et al. Stability, microstructural and rheological properties of complex prebiotic emulsion stabilized by sodium caseinate with inulin and konjac glucomannan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105772.
- [24] STOJKOV G, NIYAZOV Z, PICCGIONI F, et al. Relationship between structure and rheology of hydrogels for various applications[J]. *Gels*, 2021, 7(4): 255.
- [25] CAROLINA S F P, ROSIANE L D C. Interactions between milk proteins and gellan gum in acidified gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 24(5): 502-511.
- [26] HE Y J, GUO J Y, REN G Y, et al. Effects of konjac glucomannan on the water distribution of frozen dough and corresponding steamed bread quality[J]. *Food Chemistry*, 2020, 330: 127243.
- [27] LIU S, NIU L Y, TU J, et al. The alleviative effect of curdlan on the quality deterioration of konjac glucomannan thermo-irreversible gels after commercial sterilization at 121 °C[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238: 124134.
- [28] LIU X B, GAN J, NIRASAWA S, et al. Effects of sodium carbonate and potassium carbonate on colloidal properties and molecular characteristics of konjac glucomannan hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117: 863-869.
- [29] QIAO D L, LU J Y, SHI W J, et al. Deacetylation enhances the properties of konjac glucomannan/agar composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 276: 118776.
- [30] YUAN C, XU D Y, CUI B, et al. Gelation of κ -carrageenan/Konjac glucomannan compound gel: Effect of cyclodextrins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 158-164.

Effect of Four Kinds of Agglutinating Hydrocolloids on the Quality of Konjac Glucomannan Gels by Acidic Low-temperature Sterilization

Hu Shuai, Liu Sha, Feng Yaping, Zhang Mianling, Niu Liya, Xiao Jianhui*
(College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045)

Abstract To improve the quality of konjac glucomannan gel prepared by acidic low-temperature sterilization (95 °C, 30 min), four kinds of coagulating hydrocolloids, namely, curdlan, gellan gum, κ -carrageenan, and agar, were compounded with the gel. Rheological properties, textural properties, water distribution, and microstructure were evaluated as indicators to assess the effect of different hydrocolloids. The results demonstrated that compared with the blank control group, the addition of all four hydrocolloids reduced the complex viscosity and increased the loss tangent value of the composite gel before alkali induction, which means the flow properties were enhanced. Different hydrocolloids had different effects on the modification of the textural properties of the composite gels after acidic low-temperature sterilization, with the addition of curdlan improving springiness by 9.8%, and the addition of gellan gum, κ -carrageenan, and agar improving chewiness by 94.6%, 159.0%, and 65.2%, respectively. In addition, the composite gels with the addition of the four hydrocolloids were all enhanced in their ability to bind to water, and the disruption of the network structure by the thermal acid treatment was all reduced. This effect probably achieved by the strengthening of the network structure of the composite gels by hydrogen bonding interactions among the molecules. Overall, the structural strength and texture type of KGM composite gels are effectively improved by hydrocolloids. This study provides a theoretical reference for the development or optimization of related products.

Keywords konjac glucomannan; hydrocolloids; composite gels; acidic low-temperature sterilization