

冷冻魔芋复合凝胶保水性和质构特性的调控

吴岑琳, 郑远亮, 李晶, 李斌

(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 本研究将瓜尔豆胶、大豆油、乳化剂依次加入到魔芋凝胶中, 以探究其对冷冻魔芋凝胶保水性和质构特性的影响。首先添加瓜尔豆胶到魔芋凝胶中, 相比于控制组(纯魔芋凝胶), 冷冻后的魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶的保水性能提升, 其冷冻析水率最多减小了3.63%, 持水率最大升高了4.68%, 硬度最多增大了930.74 g。为了进一步提高冷冻复合凝胶的保水性, 将大豆油和乳化剂添加入魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶中。添加大豆油可以增大魔芋/瓜尔豆胶凝胶的保水性, 但复合凝胶硬度有所降低。在魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中添加5种不同的乳化剂进行对比, 发现单甘油脂肪酸酯对提高冷冻凝胶的保水性的效果最好。当瓜尔豆胶、大豆油和单甘油脂肪酸酯在复合凝胶中的比例分别为0.10%、5%和0.10%时, 对比控制组, 冷冻复合凝胶的析水率由25.37%降低到10.19%, 持水率由62.55%升高至82.83%, 但凝胶硬度降低。瓜尔豆胶、大豆油和单甘油脂肪酸酯的复合添加可以有效改善魔芋凝胶在冷冻后的保水能力, 并改变了凝胶的质构特性。本研究为调控冷冻魔芋复合凝胶的性能提供了数据支撑, 也为冷冻魔芋复合凝胶产品的生产提供了理论参考。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 瓜尔豆胶; 大豆油; 单甘油脂肪酸酯; 保水性; 质构特性

文章编号: 1673-9078(2020)08-86-94

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0203

Regulation of Water Retention Capacity and Texture Property of Frozen Composite Gel

WU Cen-lin, ZHENG Yuan-liang, LI Jing, LI Bin

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Guar gum (GG), soybean oil (SO), and emulsifier were successively added to konjac glucomannan (KGM) gel to explore their effects on the water retention capacity (WRC) and texture property of frozen KGM gel. Firstly, GG was added to KGM gel. Compared with that of the control (pure KGM gel), the WRC of frozen composite KGM/GG gel increased, with a maximum of 3.63% decrease in the syneresis rate (SR) and a maximum of 4.68% increase in the water holding capacity (WHC). On the other hand, the hardness of composite gel had a maximum increase of 930.74 g. In order to further improve the WRC of the frozen composite gel, SO and emulsifier were added to the composite KGM/GG gel. It was found that the addition of SO increased the WRC but decreased the hardness of the frozen composite KGM/GG gel. Comparing the five emulsifiers used, glyceryl monostearate (GM) improved the WRC of frozen composite KGM/GG/SO gel the most. Compared with that of the control, the SR of the frozen composite gel dropped from 25.37% to 10.19% and its WHC increased from 62.55% to 82.83% when the concentrations of GG, SO and GM in the composite gel were 0.10%, 5%, and 0.10%, respectively. However, the hardness of the composite gel decreased. These results indicate that the combined addition of guar gum, soybean oil, and glyceryl monostearate effectively improves the WRC and changes the texture property of the KGM gel after freezing. This study provides data support for regulating the properties of frozen KGM composite gel and a theoretical reference for the fabrication of frozen composite KGM gel products.

Key words: konjac glucomannan; guar gum; soybean oil; glyceryl monostearate; water retention capacity; texture property

引文格式:

吴岑琳, 郑远亮, 李晶, 等. 冷冻魔芋复合凝胶保水性和质构特性的调控[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 86-94

WU Cen-lin, ZHENG Yuan-liang, LI Jing, et al. Regulation of water retention capacity and texture property of frozen composite gel [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 86-94

收稿日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31501530)

作者简介: 吴岑琳(1993-), 女, 硕士研究生在读, 研究方向: 食品亲水胶体

通讯作者: 李晶(1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品亲水胶体

魔芋葡甘聚糖 (Konjac Glucomannan, KGM)来源于魔芋(*Amorphophallus konjac*)的块茎^[1], 是一种天然的高分子量水溶性中性多糖, 由 D-葡萄糖和 D-甘露糖以 1:1.6 的比例通过 β -(1,4)糖苷键连接而成^[2]。乙酰基在 KGM 分子的糖单元上随机分布^[3,4], 在 KGM 溶液中添加碱同时加热可脱除 KGM 分子上的乙酰基, 使 KGM 形成凝胶^[5]。KGM 的高黏度、成膜性、胶凝性等特性使其在食品、医药、化工和环保等领域的得到诸多研究和应用^[6,7]。通过冷冻调控 KGM 凝胶的质构特性, 从而形成具有特殊口感的食品是近年来魔芋凝胶在应用中的重要形式, 然而 KGM 凝胶在冷冻-解冻过程中剧烈的脱水收缩是行业中亟待解决的问题。有研究认为在 KGM 凝胶的冷冻过程中, 凝胶网络中的 KGM 分子受到冰晶的挤压而互相靠拢聚集, 导致解冻后凝胶网络的破坏, 水分不能被保留而造成凝胶的大量失水^[8]。因此, 保水性是可用于评估冷冻魔芋凝胶食品抵抗冷冻-解冻过程中发生不良物理变化的能力重要特性, 同时凝胶的持水性能的改变也会影响到其质构特性^[9]。

近年来, 利用 KGM 与其他多糖的相互作用制备复合凝胶从而改变凝胶保水性和质构特性的研究已有报道, 例如 KGM 与黄原胶^[10]、卡拉胶^[11-13]、明胶^[14]、淀粉^[15,16]等。瓜尔豆胶 (Guar Gum, GG) 来源于豆科植物 *Cyamopsis tetragonoloba* 的种子, 是一种非离子型水溶性多糖。其主链由 β -(1,4)糖苷键连接 D-甘露糖单元构成, 而侧链则是由 α -(1,6)糖苷连接单个 D-半乳糖单元构成^[17]。瓜尔豆胶作为一种食品添加剂, 具有乳化性、保湿和增稠等作用, 多用于冰淇淋、调味料、蛋糕粉、芝士酱、水果饮料和调味料中, 其添加量通常不高于食品重量的 1%^[18]。目前国内外对魔芋葡甘聚糖和瓜儿豆胶两种天然多糖的复配和相互作用的研究相对较少。吴绍艳等发现当总糖浓度为 1%, 魔芋葡甘聚糖与瓜尔豆胶的共混比例为 3:2、制备温度为 80 °C、体系盐离子 (Ca^{2+}) 浓度为 0.1 mol/L 时, 可得到协同相互作用最大、凝胶强度最大的魔芋/瓜尔豆胶互混凝胶^[19]; 刘良忠等研究了对魔芋葡甘聚糖与瓜尔豆胶、羧甲基纤维素钠、海藻酸钠等增稠剂互混时的协同增效作用, 发现魔芋葡甘聚糖和瓜尔豆胶复配能提高溶液的粘稠度, 二者配比为 3:2 时的协同增效作用最好^[20]。

鉴于调控魔芋凝胶在冷冻后的保水能力和质构特性已成为实际生产中日益关注的问题。本研究首先研究了瓜尔豆胶对冷冻后魔芋凝胶的保水性和质构特性的影响; 然后在魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶体系中加入大豆油和乳化剂, 以期进一步提高魔芋复合凝胶的抗冷

冻脱水收缩的能力, 同时研究了这些添加物对冷冻复合凝胶质构特性的影响。本研究旨在为调控冷冻魔芋凝胶的保水性和质构特性提供数据支撑和应用指导。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

魔芋葡甘聚糖 (KGM, KJ30 型号, 纯度 \geq 90%, 粒度 \geq 120 目, 1%浓度的溶胶黏度为 35.8 Pa·s), 湖北强森魔芋科技有限公司; 瓜儿豆胶 (GG), 上海源叶生物科技有限公司; 大豆油, 益海嘉里投资有限公司; 酪蛋白酸钠 (食品级), 青岛珑润食品有限公司; 大豆卵磷脂 (食品级), 上海沃凯化学试剂有限公司; 单双甘油脂肪酸 (食品级), 张家港市中鼎添加剂有限公司; 司班 80 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 吐温 80 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸钠 (Na_2CO_3 , 分析纯), 天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

ME204E 分析天平, 梅特勒-托利多有限公司; T25 高速分散机, 德国 IKA 公司; HH-6 数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司; H1650 离心机, 湘仪实验室仪器开发有限公司; HD2010W 电动搅拌机, 上海司乐仪器有限公司; Advance D8 X-射线衍射仪, 布鲁克公司; JSM-6390LV 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; TA-XT Plus 质构仪, 美国 TA 公司; MesoQMR23-060H 低场核磁共振仪, 上海纽迈电子科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 冷冻魔芋/瓜儿豆胶复合凝胶的制备

在 100 mL 蒸馏水中加入不同质量的瓜尔豆胶, 在 300 r/min 的转速下搅拌 1 h 使其溶解, 配置成终浓度分别为 0.05% (m/V)、0.10% (m/V)、0.15% (m/V) 和 0.20% (m/V) 的瓜尔豆胶溶胶; 将 Na_2CO_3 (终浓度为 0.35%, m/V , pH=11.4) 加入到瓜尔豆胶溶液中搅拌至其溶解, 再将 KGM 粉末缓慢加入上述溶胶, 在 300 r/min 的转速下搅拌直至形成复合溶胶 (KGM 终浓度为 3%, m/V), 然后立即倒入 15×15×15 mm 的正方体模具中, 静置 2 h 使其溶胀。将充分溶胀的复合溶胶于 90 °C 水浴加热 1 h 形成热不可逆凝胶, 置于室温下待其冷却后在 -18 °C 的冰箱中冷冻 12 h, 然后于 30 °C 水浴中解冻 40 min, 制得经冷冻-解冻处理的魔芋/瓜儿豆胶复合凝胶。

1.3.2 冷冻魔芋/瓜儿豆胶/大豆油复合凝胶和冷冻魔芋/瓜儿豆胶/大豆油/乳化剂复合凝胶的制备

向 100 mL 蒸馏水中缓慢加入瓜尔豆胶(终浓度 0.10%, m/V) 搅拌(300 r/min)使其溶解,称取适量大豆油加入到瓜尔豆胶溶液中(大豆油终浓度为 1%、5%、10%, m/V),在 8000 r/min 转速下高速剪切 5 min 使得油滴分散均匀;参照 1.3.1 的冷冻魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶制备方法,将 Na_2CO_3 (终浓度为 0.35%, m/V) 和 KGM(终浓度为 3%, m/V) 在 300 r/min 转速下依次加入到上述溶液中制成复合溶胶,经过静置、加热、冷冻和解冻过程后制得经冷冻-解冻处理的魔芋/瓜儿豆胶/大豆油复合凝胶。

向 100 mL 蒸馏水中缓慢加入瓜尔豆胶(终浓度 0.10%, m/V) 搅拌(300 r/min)使其溶解,称取适量大豆油(终浓度为 5%, m/V) 加入到瓜尔豆胶溶液中,再向其中添加五种乳化剂(酪蛋白磷酸钠、单甘油脂肪酸酯、大豆卵磷脂、吐温 80 和司班 80),于 8000 r/min 下高速剪切 5 min 制得乳液;参照 1.3.1 的冷冻魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶制备方法,将 Na_2CO_3 (终浓度为 0.35%, m/V) 和 KGM(终浓度为 3%, m/V) 在 300 r/min 转速下依次加入到上述溶液中制成复合溶胶,经过静置、加热、冷冻和解冻过程后制得经冷冻-解冻处理的魔芋/瓜儿豆胶/大豆油/乳化剂复合凝胶。

1.3.3 冷冻凝胶的析水率与持水率的测定

析水率(Syneresis rate)的测定参考 Lee 等人的方法稍作修改^[21],其中 A 是加热后获得的凝胶质量(g),B 是凝胶经冷冻-解冻处理后用滤纸轻轻擦拭掉表面上的水分后称取的凝胶质量(g)。

$$\text{Syneresis rate}/\% = (A - B) / A \times 100$$

持水率(Water holding capacity, WHC)的测定参考 Zhang 等人的方法稍作改动^[22],其中 A 是凝胶经冷冻-解冻处理后,用滤纸轻轻擦拭掉表面上的水分后称取的凝胶质量(g),B 是将该凝胶 4 °C 下以 10000 r/min 的转速高速离心 20 min 后,再称取的凝胶质量(g)。

$$\text{WHC}/\% = B / A \times 100$$

1.3.4 凝胶质构性能测定

参考 Trespalacios 等人的方法利用 TA-XT Plus 质构仪测定凝胶的硬度值^[23]。在室温下使用 TPA 模式和铝质圆柱形探头(SMP P/36R)测试样品;测试条件:测试的触发力为 5 g、应变压缩率 40%、测前速率 1 mm/s,测试速率 1 mm/s,测后速率 5 mm/s,数据采集速率 200 pps。

1.3.5 横向弛豫时间(T_2)和核磁共振呈像(Magnetic resonance imaging, MRI)的测定

根据 Zhang 等人的方法利用低场核磁共振仪(Low field NMR, LF-NMR)测定横向弛豫时间 T_2 和 MRI^[24]。将大约 2 g 的凝胶用防水膜包好放入圆柱形核磁玻璃管(直径 15 mm)中,并插入 NMR 分析仪中,测试在 32 °C 和 19 MHz 的共振频率下运行,使用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列测量横向弛豫时间(T_2)。频谱宽度(SW)为 200 kHz,接收器增益(RG)为 20 dB,回波数(NECH)为 6000,弛豫衰减时间(TE)为 0.3 ms,重复扫描数(NS)为 4,重复间隔(TW)为 4000 ms。

凝胶的核磁共振成像测量使用以下参数:FOV Read 为 256 mm,FOV 相位为 192 mm,平均值 2 个,TR 为 500 ms,TE 为 20 ms。

1.3.6 扫描电镜(SEM)的测定

使用扫描电子显微镜(JSM-6390LV, JEOL, 日本)观察魔芋复合凝胶的微观形态。将经过冷冻-解冻处理的样品切成 5×5×1 mm 的立方体后冷冻干燥。冻干样品经 60 s 的金颗粒(Bio-Rad 型 SC502, 日本电子有限公司)溅射处理后使用 30 kV 的加速电压观察表面微观形貌。

1.3.7 X-射线衍射(XRD)分析

将冷冻-解冻处理的样品切成 5×5×1 mm 的立方体,经冷冻干燥处理后将压成薄片制得 XRD 分析样品。样品测定条件为:20 °C,40 kV,50 mA,石墨单色器,DS/SS=1°,RS=0.3 mm,采用 Cu-K α_1 辐射。扫描角度(2θ)范围为 5°~85°,步长 0.02°,4°/min^[8]。

1.3.8 数据统计

采用 SPSS 21.0 软件对凝胶析水率、持水率、硬度数据进行方差分析(Duncan 多重检验),显著差异水平取 $p < 0.05$;数据结果以平均值±标准偏差表示。

2 结果与分析

2.1 瓜尔豆胶、大豆油和乳化剂对冷冻复合凝胶保水性的影响

脱水收缩是网络结构疏松的水凝胶在冷冻-解冻过程中常出现的现象^[25],凝胶在冷冻后较低的析水率(Syneresis rate)反映凝胶具有更好的抗冷冻导致的脱水收缩性。持水率(WHC)反映经高速离心后凝胶结构保留水分的能力^[26],该指标可以反映冷冻后的凝胶经外力作用后对凝胶中水分的保持能力。

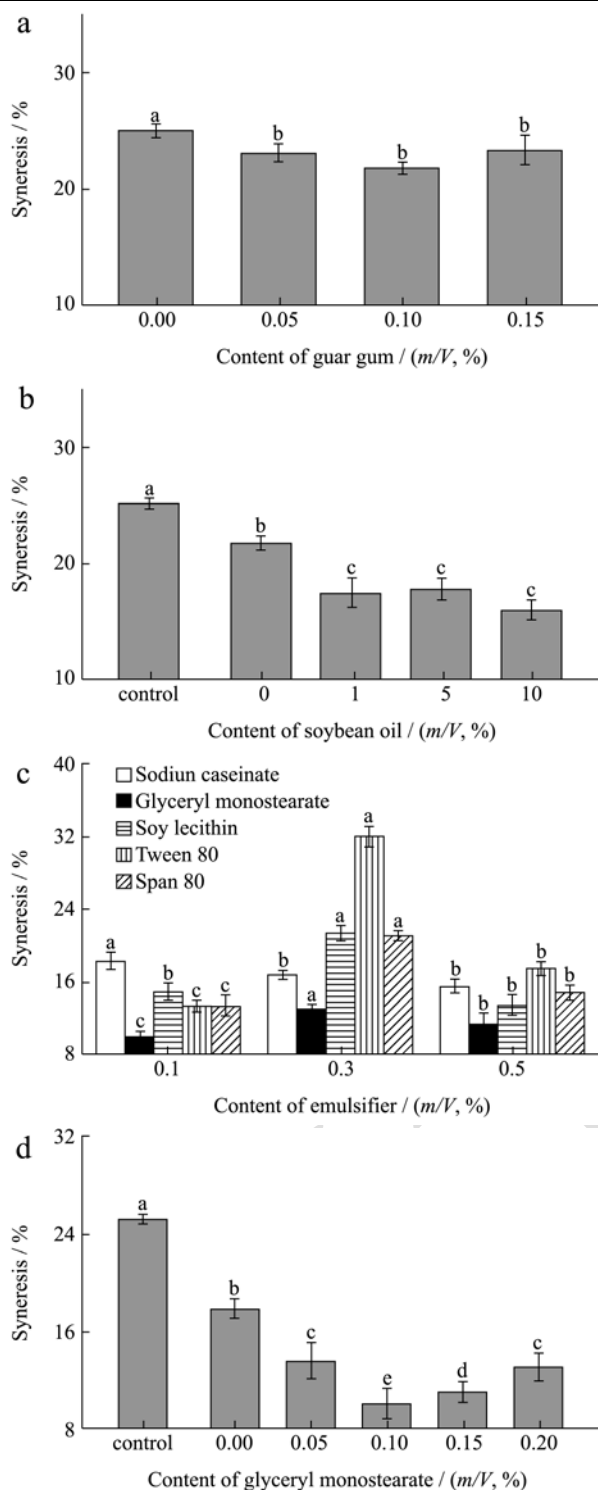


图1 不同浓度的瓜尔豆胶 (a)、大豆油 (b)、乳化剂 (c) 和单甘油脂肪酸酯 (d) 对复合凝胶冷冻析水率的影响

Fig.1 Effects of different concentrations of guar gum (a), soybean oil (b), emulsifiers (c) and glyceryl monostearate (d) on the syneresis rate (%) of composite gels

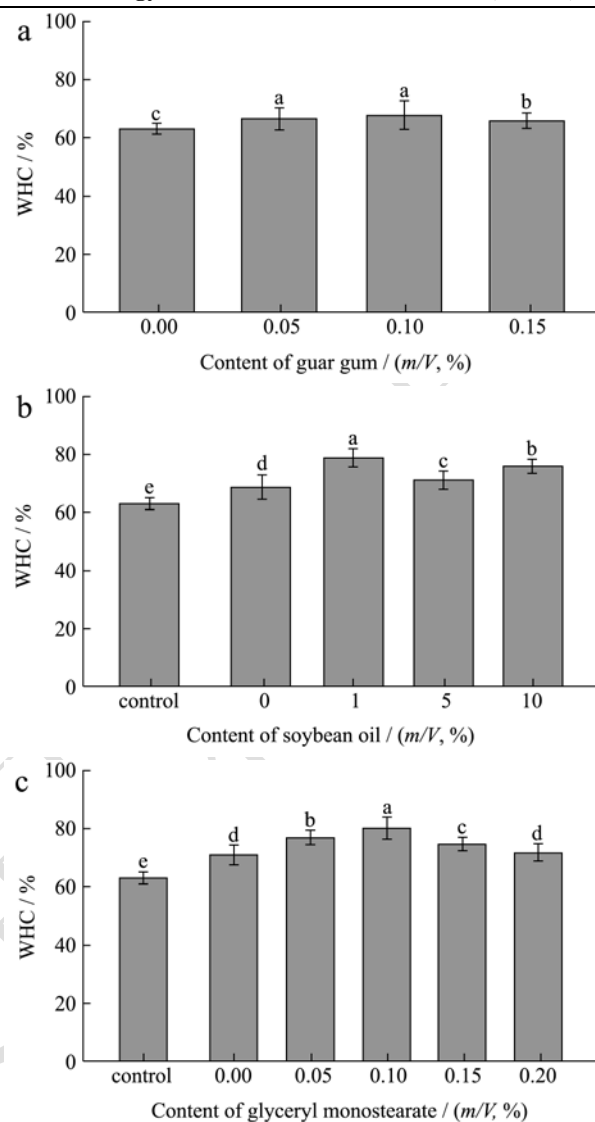


图2 不同浓度的瓜尔豆胶 (a)、大豆油 (b) 和单甘油脂肪酸酯 (c) 对复合凝胶持水率的影响

Fig.2 Effects of different concentrations of guar gum (a), soybean oil (b) and glyceryl monostearate (c) on WHC (%) of composite gels

图 1a 和图 2a 分别是添加瓜尔豆胶对魔芋凝胶析水率和持水率的影响。瓜尔豆胶是一种高粘度的亲水胶体,当瓜尔豆胶进入水中时,半乳糖侧链与周围的水分子相互作用,导致分子间链缠结增加了粘度^[27]。瓜尔豆胶的高亲水性使得其在同样高亲水性的脱乙酰魔芋凝胶中不宜添加太多导致复合凝胶粘度过高。瓜尔豆胶加入到魔芋凝胶中后,复合凝胶的析水率降低而持水率升高,这表明瓜尔豆胶的加入提高了魔芋凝胶的保水性。在 0~0.15% 的浓度范围内,添加 0.10%

的瓜尔豆胶的魔芋复合凝胶的析水率最低(从 25.37% 降低到 21.74%) 而持水率最高(从 62.55% 升高到 67.23%), 因此后续实验中瓜尔豆胶的浓度定为 0.10%。

图 1b 和图 2b 分别展示了瓜尔豆胶的浓度为 0.10% 时, 大豆油对魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶析水率和持水率的影响。瓜尔豆胶具有一定的乳化性^[28,29], 与大豆油混合后可形成乳液体系。由图可知, 相比于控制组(纯魔芋凝胶), 加入大豆油的魔芋复合凝胶的析水率最多可从 25.37% 降低到 17.28%, 持水率最多可从 62.55% 升高到 78.86%, 说明魔芋复合凝胶的保水性能明显提高。当大豆油浓度超过 5% 后复合凝胶的析水率和持水率变化趋势都不明显, 故而在后续实验中添加的大豆油的浓度为 5%。

图 1c 展示了当瓜尔豆胶浓度为 0.10% 和大豆油浓度为 5% 时, 添加不同乳化剂对魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶析水率的影响。相比于只添加了瓜尔豆胶和大豆油的复合凝胶的析水率(17.66%), 当添加的酪蛋白磷酸钠浓度为 0.5% 时, 复合凝胶析水率降低到了 15.38%; 当添加的单甘油脂肪酸酯浓度为 0.1% 时, 复合凝胶析水率降低到了 10.06%; 当添加的大豆卵磷脂浓度为 0.5% 时, 复合凝胶析水率降低到了 13.41%; 当添加的吐温 80 浓度为 0.1% 时, 复合凝胶析水率降低到了 13.27%; 当添加的司班 80 浓度为 0.1% 时, 复合凝胶析水率降低到了 13.31%。在各乳化剂的最佳作用浓度下, 加入单甘油脂肪酸酯的复合凝胶析水率相对最低, 说明其可以更好地减少复合凝胶在冷冻-解冻处理后的脱水现象。

图 1d 和图 2c 分别展示了单甘油脂肪酸酯的添加对魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶析水率和持水率的影响。与控制组相比, 当添加的单甘油脂肪酸酯浓度为 0.10% 时, 析水率从 25.37% 降低到 10.19%, 持水率从 62.55% 升高到 82.83%, 这可能是由于单甘油脂肪酸酯的加入使得大豆油更均匀的分散在魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶中, 魔芋葡甘聚糖、瓜尔豆胶和单甘油脂肪酸酯三者形成稳定的水包油乳液凝胶体系, 抑制了冷冻对复合凝胶网络的破坏。

2.2 瓜尔豆胶、大豆油和单甘油脂肪酸酯对冷冻凝胶质构特性的影响

食物的质构特性是消费者选择食物时的重要指标^[30]。对食物质构特性的分析常使用质构分析的 TPA 模式完成。硬度是 TPA 模式的主要力学参数之一, 可模拟在牙齿(固体状态)之间或舌与腭(半固态之间)

之间压缩材料所需的力, 为评估凝胶的口感提供参考^[31]。

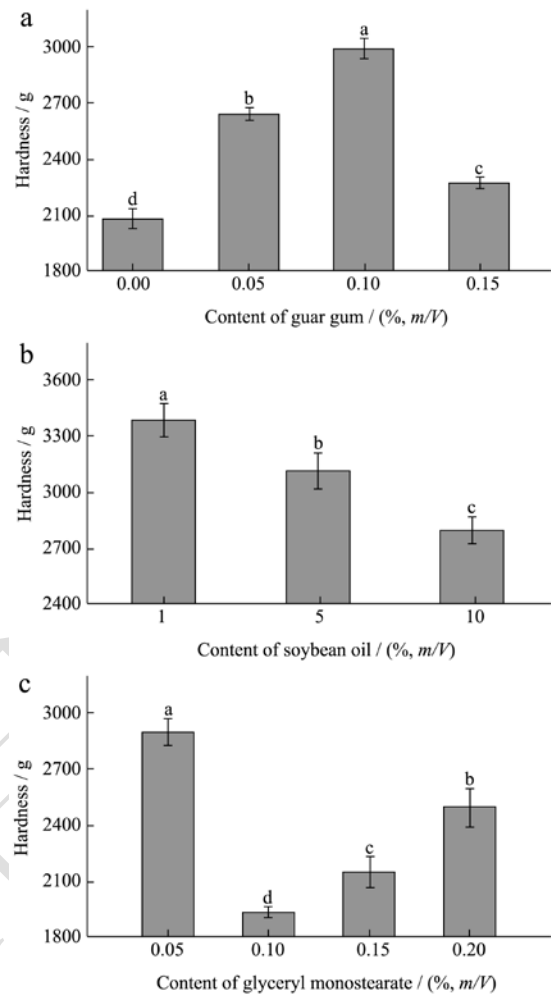


图 3 不同浓度的瓜尔豆胶 (a)、大豆油 (b) 和单甘油脂肪酸酯 (c) 对复合凝胶硬度的影响

Fig.3 Effects of different concentrations of guar gum (a), soybean oil (b) and glyceryl monostearate (c) on the hardness of composite gels

由图 3a 可知, 瓜尔豆胶的加入增大了魔芋凝胶的硬度, 且瓜尔豆胶的浓度为 0.10% 时, 魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶有最大的硬度值, 硬度从 2035.81 g (瓜尔豆胶浓度为 0%) 增加到 2966.55 g。瓜尔豆胶作为一种亲水胶体加入到另一种多糖中可以调控多糖凝胶的质构特性^[32,33], 瓜尔豆胶和魔芋葡甘聚糖按一定比例复配可以得到比纯魔芋凝胶硬度更大的复合凝胶^[19]。体系中魔芋葡甘聚糖分子和瓜尔豆胶分子相互缠绕导致了凝胶硬度的增强^[34]。由图 3b 可知, 当瓜尔豆胶的浓度为 0.10% 时, 添加 1% 的大豆油后魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶的硬度稍稍增大; 但随着大豆油的浓度逐渐升高, 凝胶的硬度又逐渐下降; 当大豆油浓度为 10% 时, 复合凝胶的硬度从大豆油浓度为 1% 时的 3471.28 g 降低到 2835.84 g。这可能是由于大豆油分子填充入

凝胶网络中的孔隙中，减弱了凝胶中多糖与水分子的氢键作用，从而导致复合凝胶的硬度降低。由图 3c 可知，当瓜尔豆胶和大豆油的浓度分别为 0.10% 和 5% 时，添加单甘油脂肪酸酯明显降低了魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶的硬度。当单甘油脂肪酸酯浓度为 0.10% 时，复合凝胶的硬度有最小值，然而当单甘油脂肪酸酯的浓度超过 0.10% 时，复合凝胶的硬度又有所回升。这是一个比较有趣的现象。

2.3 瓜尔豆胶、大豆油和单甘油脂肪酸酯对冷冻凝胶的水分状态及水分分布的影响

冷冻凝胶的水分状态及水分分布的影响

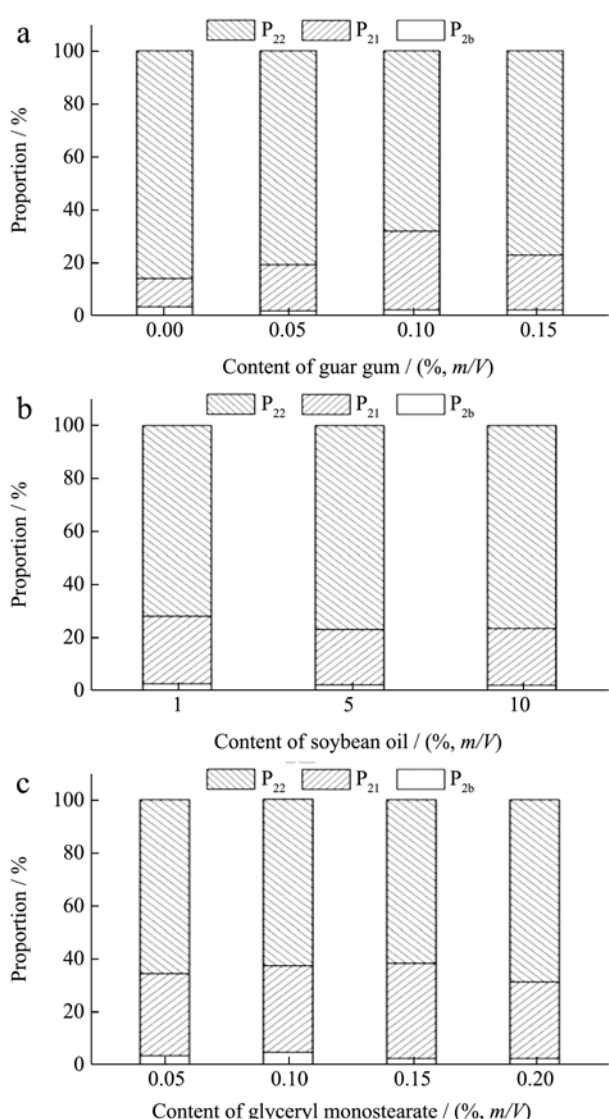


图 4 复合凝胶内水分状态随瓜尔豆胶 (a)、大豆油 (b) 和单甘油脂肪酸酯 (c) 浓度的变化

Fig.4 Changes of the moisture contents of composite gels with different concentration of guar gum (a), soybean oil (b) and glyceryl monostearate (c)

低场核磁共振技术可在不破坏凝胶结构的前提下

测量凝胶体系中的不同状态水分的比例和分布^[35]。T_{2b}, T₂₁ 和 T₂₂ 是不同状态水分的横向弛豫时间，其中 T_{2b} 组分代表结合水，是与大分子紧密相关的水，弛豫时间在 0.1~10 ms；T₂₁ 组分代表固定水，是在凝胶结构内笼络的不易流动水，弛豫时间在为 10~100 ms；T₂₂ 组分代表自由水，是凝胶结构外部易脱除的水，弛豫时间在 100~1000 ms^[36]。P_{2b}, P₂₁ 和 P₂₂ 是 T_{2b}, T₂₁ 和 T₂₂ 相应的面积分数^[37]。复合凝胶在冷冻后 T_{2b}, T₂₁ 和 T₂₂ 的比例如图 4 所示。

由图 4a 可知，随着瓜尔豆胶浓度的增大，魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶的固定水 (T₂₁) 组分比例 (P₂₁) 增大而自由水比例 (P₂₂) 降低。P₂₁ 升高和 P₂₂ 降低表明凝胶网络结合水的能力提高^[38]。瓜尔豆胶加入后的复合凝胶结构中笼络了更多的水分子，且添加有 0.10% 瓜尔豆胶浓度的复合凝胶的 P₂₁ 的数值最大。复合凝胶的 P₂₁ 相对于未添加瓜尔豆胶的魔芋凝胶增加了 15%。由图 4b 可知，相比于魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶，添加大豆油后，复合凝胶的 P₂₁ 增加，然而继续增加大豆油则会使复合凝胶的 P₂₁ 降低而 P₂₂ 增大。由图 4c 可知，添加单甘油脂肪酸酯的魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶的 P₂₁ 增大而 P₂₂ 降低，但变化趋势并不十分明显。

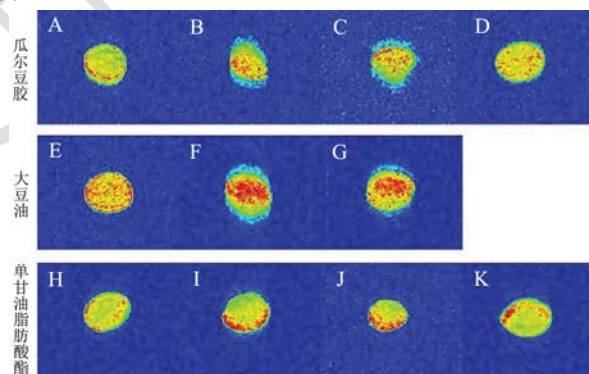


图 5 不同浓度的瓜尔豆胶、大豆油和单甘油脂肪酸酯对复合凝胶内水分分布的影响

Fig.5 Effects of different concentrations of guar gum, soybean oil and glyceryl monostearate on water distribution of composite gels

注：A: 0%；B: 0.05%；C: 0.10%；D: 0.15%、E: 1%；F: 5%；G: 10%、H: 0.05%；I: 0.10%；J: 0.15%；K: 0.20%。

图 5 是通过 MRI 获得的魔芋基复合凝胶的 T₂ 水分分布的伪彩图像。T₂ 伪彩成像反映了流动态氢质子的分布，质子的密度代表氢质子的数量，图片中的红色越深代表氢质子越多，即水含量越多^[39]。由图 5A-5D 可知，随着瓜尔豆胶浓度的增大，图片中的红点越来越多，且红点更均匀的分散在凝胶内部。这表明瓜尔豆胶的增多会使魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶结构中的水

分增多且水分分布逐渐均匀。由图 5E-5G 可知, 魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中的大豆油的浓度增加, 图片中红点颜色越深且红点越来越集中, 这表明添加大豆油后水分没有均匀地分散在凝胶结构中。由图 5H-5K 可知, 添加单甘油脂肪酸酯的魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中的水分不再是聚集在凝胶内部而是分散开来。图 5I 中的红点数目明显多于图 5H 中的红点数, 但单甘油脂肪酸酯浓度超过 0.1% (图 5J, 图 5K) 后其水分分布变化不大。单甘油脂肪酸酯加入到魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中可以使得含有大豆油的复合凝胶的水分向凝胶边缘聚集, 但单甘油脂肪酸酯的存在不能大幅度的促使复合凝胶笼络更多水分子。

2.4 冷冻凝胶扫描电镜分析

图 6 是魔芋基复合凝胶的扫描电镜图片。由图 6A-6D 可知, 当瓜尔豆胶加入到魔芋凝胶中, 魔芋葡甘聚糖和瓜尔豆胶可以很好地相容, 呈现三维网络状微观结构; 瓜尔豆胶浓度的增加会使得魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶的孔隙变小, 结构致密; 这或许是瓜尔豆胶的添加能在一定程度上提高复合凝胶保水性能和增加其硬度的原因。由图 6E-6G 可以看出, 大豆油加入魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶后, 复合凝胶的孔隙结构逐渐被封闭, 这可能是由于大豆油充斥于这些孔隙之中, 这也导致了复合凝胶在冷冻-解冻处理后析水率下降、持水率增大。由图 6H-6J 可知, 单甘油脂肪酸酯的加入使得凝胶孔隙变小且使油滴能更好地分散在凝胶的孔隙中, 同时开孔结构变少, 凝胶微观结构变得更为致密; 这可能是低浓度的单甘油脂肪酸酯可以促使复合凝胶在冷冻-解冻处理后析水率进一步减小的原因, 但是这种结构显然会降低凝胶硬度。

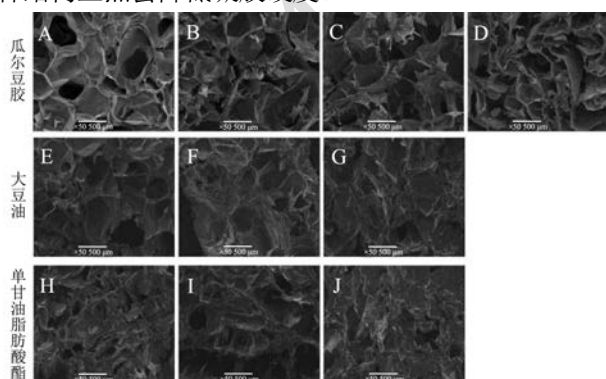


图 6 添加不同浓度的瓜尔豆胶大豆油和单甘油脂肪酸酯的复合凝胶扫描电镜图

Fig.6 SEM images of composite gels with different concentration of guar gum, soybean oil and glyceryl monostearate

注: A: 0%; B: 0.05%; C: 0.10%; D: 0.15%; E: 1%;

F: 5%; G: 10%; H: 0.05%; I: 0.10%; J: 0.15%。

2.5 冷冻凝胶 X-射线衍射 (XRD) 分析

冷冻复合凝胶的 XRD 衍射图谱如图 7 所示。由图 7a 可知, 当瓜尔豆胶添加量为 0% 时, 魔芋冷冻凝胶在 $2\theta=22^\circ$ 出现一个很大的弥散峰, 没有明显的特征衍射峰, 这表明 KGM 呈现无定形态, 结晶度小^[40]。已有研究表明瓜尔豆胶一般在 2θ 值约为 19° 处出现较宽弥散峰^[41]。添加不同浓度的瓜尔豆胶到魔芋凝胶后, 魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶的 XRD 谱线未出现明显的结晶峰, 均在 22° 出现一个较大的无定型态的非结晶峰。

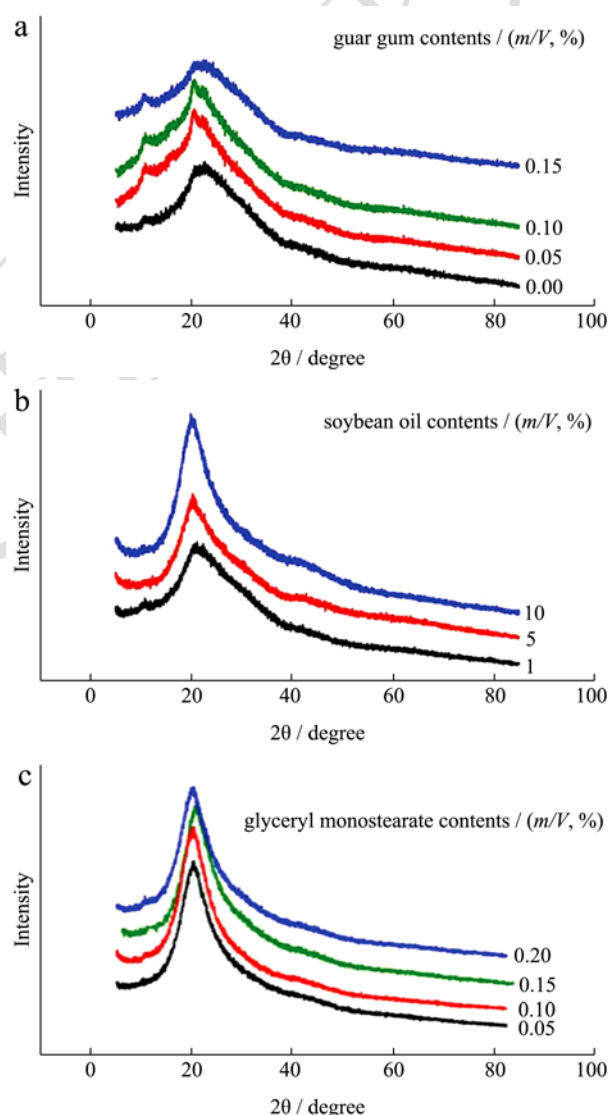


图 7 不同浓度的瓜尔豆胶 (a)、大豆油 (b) 和单甘油脂肪酸酯 (c) 的复合凝胶的 XRD 曲线

Fig.7 XRD profiles of composite gels with different concentration of guar gum (a), soybean oil (b) and glyceryl monostearate (c)

由图 7b 可知, 添加大豆油后, 魔芋/瓜尔豆胶复

合凝胶的衍射峰位置与未添加瓜尔豆胶的魔芋凝胶相比没有显著变化,均在 22°左右出现一个较大的无定型态的非结晶峰。但随着大豆油的浓度的增大,衍射峰的强度有所增加。

由图 7c 可知,添加单甘油脂肪酸酯到魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中, XRD 谱线中衍射峰位置同样没有明显改变且形态属于无定型态的弥散峰,说明单甘油脂肪酸酯的添加也没有改变复合凝胶的非结晶结构。相比于只添加 5%大豆油的复合凝胶的 XRD 谱线,添加单甘油脂肪酸酯后复合凝胶的衍射峰强度进一步增大,这可能是由于在油水环境中,单甘油脂肪酸酯在界面上重新排列,在冷冻干燥过程中这种有序的结构被保留下来,因此形成的复合凝胶具有一定的有序结构^[42]。

3 结论

本研究通过向魔芋凝胶中添加瓜尔豆胶、大豆油和乳化剂来调控冷冻魔芋凝胶的保水性,并研究了这些物质的添加对冷冻魔芋凝胶质构特性的影响。瓜尔豆胶的添加使得魔芋凝胶硬度增大、析水率降低和持水率提高。在魔芋/瓜尔豆胶复合凝胶中加入大豆油进一步提高了凝胶的保水性,但油脂的添加量增多会导致复合凝胶的硬度降低。将单甘油脂肪酸酯加入到魔芋/瓜尔豆胶/大豆油复合凝胶中,单甘油脂肪酸酯的乳化作用可以使得油滴分子均匀的分散在凝胶体系中,同时导致凝胶硬度减小,凝胶析水率进一步降低和持水率进一步提高。扫描电镜结果显示油滴填充在复合凝胶的孔隙结构中,复合凝胶的孔隙变小,微观结构更加致密。0.10%的瓜尔豆胶、5%的大豆油和 0.10%的单甘油脂肪酸酯的复配添加可以大幅度提高魔芋凝胶经冷冻-解冻处理后的保水性。本研究可为调控魔芋基复合冷冻凝胶的质构特性提供数据支撑,为解决魔芋凝胶在冷冻-解冻过程中的析水问题提供新的思路。

参考文献

- [1] Fang W, Wu P. Variations of konjac glucomannan (KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(1): 167-170
- [2] Xu Q, Huang W, Jiang L, et al. KGM and PMAA based pH-sensitive interpenetrating polymer network hydrogel for controlled drug release [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 565-570
- [3] Katsuraya K, Okuyama K, Hatanaka K, et al. Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(2): 183-189
- [4] Maekaji K. Determination of acidic component of konjac mannan [J]. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 1978, 42(1): 177-178
- [5] Du X, Li J, Chen J, et al. Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan [J]. *Food Research International*, 2012, 46(1): 270-278
- [6] 何明祥.魔芋葡甘聚糖与马铃薯淀粉相互协同作用研究[J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(11): 16-20
- [7] HE Ming-xiang. Study on the synergistic effect between KGM and potato starch blend gels [J]. *Cereals & Oils*, 2014, 27(11): 16-20
- [7] Yin W, Zhang H, Huang L, et al. Effects of the lyotropic series salts on the gelation of konjac glucomannan in aqueous solutions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(1): 68-78
- [8] 李晶.冷冻影响脱乙酰魔芋葡甘聚糖凝胶的机制与应用[D].武汉:华中农业大学, 2014
- [8] LI Jing. The impact mechanism of freezing process on deacetylated konjac glucomannan gel and its application [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014
- [9] Muaklay J, Charoenrein S. Effects of hydrocolloids and freezing rates on freeze-thaw stability of tapioca starch gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(7): 1268-1272
- [10] Ding B, Xu Y, Xiong H, et al. Preparation and characterization of xanthan-modified konjac gel [J]. *Journal of Texture Studies*, 2015, 46(2): 87-93
- [11] 代佳佳,高娃,李艳,等.混改魔芋多糖凝胶特性的研究[J]. *沈阳医学院学报*, 2019, 21(1): 48-52
- [11] DAI Jia-jia, GAO Wa, LI Yan, et al. Research on the properties of polysaccharide gel in mixed konjac gel [J]. *Journal of Shenyang Medical College*, 2019, 21(1): 48-52
- [12] 徐东彦.环糊精对卡拉胶/魔芋胶复配凝胶凝胶特性的影响及应用[D].济南:齐鲁工业大学, 2019
- [12] XU Dong-yan. Effect of cyclodextrins on the gelling properties of carrageenan/konjac glucomannan and its applications [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019
- [13] 魏玉,王元兰,胡云楚.κ-卡拉胶与魔芋胶共混凝胶的质构特性研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(5): 96-100
- [13] WEI Yu, WANG Yuan-lan, HU Yun-chu. Textural properties of κ-carrageenan-konjac gum compound gel [J]. *Food Science*, 2010, 31(5): 96-100
- [14] Yu H, Xiao C. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in

- vitro* drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 479-489
- [15] Zhang F, Liu M, Mo F, et al. Effects of acid and salt solutions on the pasting, rheology and texture of lotus root starch konjac glucomannan mixture [J]. Polymers, 2017, 9(12): 695
- [16] 温成荣. 魔芋葡甘聚糖/变性淀粉复配性质及应用研究[D]. 福州:福建农林大学,2010
WEN Cheng-rong. Study on the property and application of compound of konjac glucomannan denatured starch [D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2010
- [17] Chudzikowski R. Guar gum and its applications [J]. Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1971, 22(1): 43
- [18] Parija S, Misra M, Mohanty A. Studies of natural gum adhesive extracts: an overview [J]. Journal of Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews, 2001, 41(3): 175-197
- [19] 吴绍艳,张升晖,吴贵超. 魔芋葡甘聚糖与瓜尔豆胶协同相互作用及其凝胶化研究[J]. 现代食品科技, 2004, 20(4): 5-7
WU Shao-yan, ZHANG Sheng-hui, WU Gui-chao. Study on synergistic interaction and gelation of konjac glucomannan and guaran gum [J]. Guangzhou Food Science and Technology, 2004, 20(4): 5-7
- [20] 刘良忠,卢耀辉. 魔芋精粉与瓜尔豆胶等稳定剂的协同增效作用及配比分析研究[J]. 食品工业科技, 2001, 4: 34-35
LIU Liang-zhong, LU Yao-hui. Study on synergistic effect of konjac and guar gum and the matching analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2001, 4: 34-35
- [21] Lee M H, Baek M H, Cha D S, et al. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 345-352
- [22] Zhang Z, Yang Y, Tang X, et al. Chemical forces and water holding capacity study of heat-induced myofibrillar protein gel as affected by high pressure [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 111-118
- [23] Trespalacios P, Pla R. Synergistic action of transglutaminase and high pressure on chicken meat and egg gels in absence of phosphates [J]. Food Chemistry, 2007, 104(4): 1718-1727
- [24] Zhang F, Liang Y, Tan C, et al. Research on the water-holding capacity of pork sausage with acetate cassava starch [J]. Starch-Stärke, 2014, 66(11-12): 1033-1040
- [25] Nakao Y, Konno A, Taguchi T, et al. Curdlan: properties and application to foods [J]. Journal of Food Science, 2006, 56(3): 769-772
- [26] Bertram H C, Straadt I K, Jensen J A, et al. Relationship between water mobility and distribution and sensory attributes in pork slaughtered at an age between 90 and 180 days [J]. Meat Science, 2007, 77(2): 190-195
- [27] Parija S, Misra M, Mohanty A K. Studies of natural gum adhesive extracts: an overview [J]. Journal of Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews, 2001, 41(3): 175-197
- [28] Chivero P, Gohtani S, Yoshii H, et al. Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions [J]. Food Research International, 2015, 70: 7-14
- [29] Santos J, Calero N, Guerrero A, et al. Relationship of rheological and microstructural properties with physical stability of potato protein-based emulsions stabilized by guar gum [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 109-114
- [30] da Silva L B, Queiroz M B, Fadini A L, et al. Chewy candy as a model system to study the influence of polyols and fruit pulp (açai) on texture and sensorial properties [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 65: 268-274
- [31] Szczesniak A S. Texture is a sensory property [J]. Food Quality and Preference, 2002, 13(4): 215-225
- [32] Mousavi S M R, Rafe A, Yeganehzad S. Structure-rheology relationships of composite gels: alginate and basil seed gum/guar gum [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115809
- [33] Wang T, Zhang M, Fang Z, et al. Rheological, textural and flavour properties of yellow mustard sauce as affected by modified starch, xanthan and guar gum [J]. Food and Bioprocess Technology, 2016, 9(5): 849-858
- [34] Cárdenas A, Goycoolea F M, Rinaudo M. On the gelling behaviour of 'nopal' (*Opuntia ficus indica*) low methoxyl pectin [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(2): 212-222
- [35] Arana I. Physical Properties of Foods: Novel Measurement Techniques and Applications [M]. CRC Press, 2012.
- [36] 张锦胜. 核磁共振及其成像技术在食品科学中的应用研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2007
ZHANG Jin-sheng. NMR and MRI techniques application in food science [D]. Nanchang: Nanchang University, 2007
- [37] Bertram H C, Ersen H J. Applications of NMR in meat science [J]. Annual reports on NMR spectroscopy, 2004, 53: 157-202
- [38] Zheng H, Xiong G, Han M, et al. High pressure/thermal combinations on texture and water holding capacity of chicken batters [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 30: 8-14

(下转第7页)