

蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖结构与溶胶性能的影响

谢丙清¹, 庞杰^{1,2}, 谢建华³, 谭小丹¹, Srinivas Janaswamy⁴

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350002) (2. 哈佛大学物理系, 美国马萨诸塞州 02138)

(3. 漳州职业技术学院食品与生物工程系, 福建漳州 363000)

(4. 普渡大学惠斯勒碳水化合物研究中心, 食品科学系, 美国印第安纳州 47907-2009)

摘要: 本文研究了蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖(KGM)结构与溶胶性质的影响。通过溶胀平衡的数学分析方法, 计算出偏摩尔自由能的变化, 从而预测溶胀平衡参数。与此同时, 利用红外光谱、扫描电镜和流变技术, 分析了蚕丝蛋白-KGM复配体系的结构特征和流变性质。结果表明: 蚕丝蛋白对KGM结构与溶胶性质有显著影响。随着蚕丝蛋白组分比例的增加, KGM分子内的氢键破坏程度增加, 其凝胶的粘度及弹性模量下降, 凝胶稳定性降低。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 蚕丝蛋白; 溶胀平衡; 结构特征

文章编号: 1673-9078(2016)10-125-130

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.020

Influence of Silk Protein on Structure and Sol Properties of Konjac Glucomannan

XIE Bing-qing¹, PANG Jie^{1,2}, XIE Jian-hua³, TAN Xiao-dan¹, Srinivas Janaswamy⁴

(1.College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China) (2.Harvard University Department of Physics, MA 02138, USA) (3.Department of Food and Biology Engineering, Zhangzhou Profession and Technology Institute, Zhangzhou 363000, China) (4.Whistler Center for Carbohydrate Research, Department of Food Science, Purdue University, IN 47907-2009, USA)

Abstract: Here, the influence of silk protein on the structure and sol characteristics of konjac glucomannan (KGM) was studied. Mathematical analysis of the swelling equilibrium was performed to determine changes in the partial molar free energy and predict parameters associated with the swelling equilibrium. Additionally, the structures and rheological properties of silk protein-KGM hybrids were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) as well as the rheological experiments. The results revealed that silk protein exerted significant influences on KGM structure and sol properties, with damage to hydrogen bonds in the KGM structure increasing along with increase in the ratio of silk protein, thereby leading to decreases in gel viscosity and elasticity.

Key words: konjac glucomannan; silk protein; swelling equilibrium; structural characteristics

近年来国内外不少研究者对多糖胶凝过程进行探索, 但是未深入分子水平, 无法清晰揭示凝胶过程^[1]。现有的研究方法主要局限于谱学分析法, 不能全面、准确描述胶凝过程中微结构的动态变化^[2]。凝胶食品属于亚稳体系, 如何提高其热稳定性成为当今凝胶食品领域亟待解决的关键科技问题^[3]。蛋白与多糖是最常见存在于食品体系中的天然高分子物质, 二者为构建凝胶食品的两重要基材, 其体系中存在着热

收稿日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471704, 31271837, 31301599); 福建省自然科学基金项目(2014J01378); 福建省中青年教育科研基金项目(JA15697); 福建省高校产学研重大专项(2013N5003)

作者简介: 谢丙清(1990-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 庞杰(1965-), 博士, 教授, 研究方向: 食品化学与营养

力学不相容特征^[4]。对于蛋白与多糖的体系, 怎样有效地改善体系组分之间的相容性, 控制分散相的形态及其相互凝聚已经成为构建优质凝胶食品的关键问题^[5]。

魔芋葡甘聚糖(KGM)的凝胶行为中都存在一些问 题, 使其在食品中的应用受到限制。KGM分子量在1000000~2000000之间, 结构复杂, 亲水性强而且分子间存在独特的相互作用, 作为凝胶制品时, 存在着易脱水, 热稳定性差等问题, 限制了在食品中的应用^[6], 对于需要加热蒸煮的传统食品来说是一个严峻的考验。唐蓓利用羧甲基纤维素对KGM进行溶胶凝胶, 结果增加了KGM粘度, 但是没有解决稳定性差等问题^[7]; 果胶能够提高KGM溶胀性和体外降解性, 但是透光性和吸湿性较低^[8]。

关于凝胶溶胀平衡的研究不仅可以观测凝胶的平衡体积变化,甚至能够揭示微观的相互作用状态^[9]。于燕生运用溶胀平衡研究玻璃态高聚物的凝聚缠结网络,清晰观察到玻璃态高聚物的空间网络结构的纠缠行为^[10];殷以华利用溶胀平衡研究羧甲基纤维素与丙烯酸接枝共聚凝胶状态,详细阐述了溶胶至凝胶的过程^[11]。为提高 KGM 凝胶性能,本文根据溶胀平衡的分析方法预测蚕丝蛋白对 KGM 溶胶的溶胀平衡参数,通过流变学实验分析蚕丝蛋白对 KGM 的溶胀及凝胶作用。通过扫描电镜和红外技术探索蚕丝蛋白对 KGM 结构与溶胀性能的影响,以期为提高蛋白质对多糖溶胶及凝胶的稳定性提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

魔芋葡甘聚糖(食品级),昭通市三艾有机魔芋发展有限公司;蚕丝蛋白,自制;其它试剂皆为分析纯及以上。

1.2 主要仪器设备

Rheoplus 流变仪 MCR 301,奥地利安东帕有限公司;数显电动搅拌机 JB200-S,上海标本模型厂;数显恒温水浴锅 HH-2,江阴市保利科研器械有限公司;真空冷冻干燥机 DZF-6020,巩义市英峪予华仪器厂;傅里叶变换红外光谱仪 AVATAR 360,美国 Nicolet 尼高力公司;冷场发射扫描电子显微镜 JSM-7500F,日本电子株式会社(JEOL);电子天平 PL402-C,梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 理论方法

在一定的条件下,魔芋葡甘聚糖(KGM)脱去乙酰基,分子链变成裸状,双螺旋结构开环交叉,在氢键和疏水相互作用下发生相互缠绕,形成具有网状结构的凝胶。蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖(KGM)的溶胀过程可看成是蚕丝蛋白分子与 KGM 分子网链的混合叠加网络形变过程,溶胀平衡时蚕丝蛋白的偏摩尔自由能与 KGM 的偏摩尔自由能为零^[12]。蚕丝蛋白的偏摩尔自由能由两部分组成,即混合偏摩尔自由能 $\Delta \bar{G}_{m1}$ 和网络弹性形变时的偏摩尔自由能 $\Delta \bar{G}_{e1}$

$$\Delta \bar{G}_1 = \Delta \bar{G}_{m1} + \Delta \bar{G}_{e1}$$

又由于:

$$\Delta \bar{G}_{m1} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]$$

当 φ_2 很小时,则:

$$\ln(1 - \varphi_2) \approx -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2}$$

代入有:

$$\Delta \bar{G}_{m1} = -RT \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2$$

网络弹性形变时的自由能为:

$$\Delta G_{e1} = -T\Delta S = \frac{3NkT}{2} (\lambda^2 - 1)$$

式中, λ 为 KGM 网链的拉伸比,是各向同性的。若体系中蚕丝蛋白的物质的量为 n_1 ,其摩尔体积为 V_1 。

$$\lambda^3 = \frac{1}{\varphi_2} = 1 + n_1 V_1$$

代入有:

$$\Delta \bar{G}_{e1} = \frac{3NkT}{2} \left[(1 + n_1 V_1)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$$

$$\Delta \bar{G}_{e1} = \frac{\partial \Delta G_{e1}}{\partial n_1} = NkTV_1 \lambda^{-1} = NkTV_1 \varphi_2^{1/3}$$

由于:

$$NkT = \frac{\rho RT}{M_C}$$

有:

$$\Delta \bar{G}_{e1} = \frac{\rho RT V_1 \varphi_2^{1/3}}{M_C}$$

所以:

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[\frac{\rho V_1}{M_C} \varphi_2^{1/3} - \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right]$$

Flory-Huggins 溶胀平衡理论时, $\Delta \bar{G}_1 = 0$ 则有:

$$\frac{\rho_2 V_1}{M_C} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = \varphi_2^{5/3}$$

式中, φ_2 为 KGM 在溶胀体中所占的体积分数; ρ_2 为 KGM 的密度; V_1 为蚕丝蛋白的摩尔体积; M_C 为有效链的平均相对分子质量; χ 为 Huggins 参数。

当混合自由能与网链熵弹性取得平衡时,网络就停止溶胀,达到溶胀平衡状态。KGM 在溶胀平衡时的体积与溶胀前体积之比为溶胀度 Q , KGM 的体积分数为 φ_2 , 则溶胀度 Q 为:

$$Q = \frac{1}{\varphi_2}$$

溶胀度 Q 值可以根据高聚溶胀前后的体积或质量求得:

$$Q = \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}}{\frac{w_2}{\rho_2}}$$

式中, V 为体积; W 为质量; ρ 为密度; 下标 1 为蚕丝蛋白; 2 为 KGM。由上式可以得到。

$$Q^{-\frac{5}{3}} = \varphi_2^{5/3} = \frac{\rho_2 V_1}{M_c \left(\frac{1}{2} - \chi \right)}$$

式中, χ 能够表示 KGM 分子链段与蚕丝蛋白分子间的相互作用, 其值大于零, 表示 KGM 链段成松懈的团状, 溶胀度低。故, Q 与 χ 成负相关, χ 越大, 则 Q 越小。

$$\chi = \frac{1}{2} - \frac{A_2 V_1}{(V_2^0)^2}$$

式中, A_2 为 KGM 分子在流动相中的第二维里系数^[12], 与 Flory-Huggins 参数 χ 一样都能表示 KGM 分子链段与蚕丝蛋白分子间的相互作用; V_2^0 为 KGM 的比容; V_1 为蚕丝蛋白的摩尔体积分数。

1.3.2 实验方法

1.3.2.1 蚕丝蛋白-KGM 溶胶制备

(1) KGM 溶胶的制备: 将定量的 KGM 在搅拌的情况下溶于去离子水中, 浓度为 1.2% (m/m), 45 °C 水浴并 300 r/min 搅拌 1 h, 备用。

(2) 蚕丝蛋白溶胶的制备: 将定量的蚕丝蛋白在搅拌的情况下溶于去离子水中, 浓度为 1.2wt% 在 45 °C 水浴条件下, 以 250 r/min 搅拌 0.5 h, 备用。

(3) 复合溶胶的配置: 分别取 (1)、(2) 中的备用溶胶, 按照 KGM:蚕丝蛋白=1:1、1:2、1:3 的质量比混合并搅拌使之混合均匀, 抽真空, 备用。

1.3.2.2 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶性能分析

选择流变仪中 $\Phi 50$ mm 平行板测量系统, 平板间距为 1 mm, 进行以下测定:

(1) 粘度测定: 剪切速率为 0.5 s⁻¹, 测量温度为 30±1 °C;

(2) 振荡测试: 应变为 1%, 测量温度 25±0.2 °C, 扫描频率范围 0.01~100 Hz;

(3) 动态力学分析: 将样品加到流变仪样品台上, 并用硅油密封, 盖上盖板, 防止水分蒸发。测试条件为: 应变 1%, 频率 1.0 Hz, 测量温度 20~90 °C, 速率 5 °C/min。

1.3.2.3 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶-凝胶的溶胀影响

将蚕丝蛋白-KGM 凝胶浸泡于一定体积的水溶液中, 测定不同时间凝胶的质量。

1.3.2.4 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶结构表征

将 1.2.2.1 中制备的蚕丝蛋白-KGM 溶胶分装 50 g 于培养皿中, 置于 -20 °C 的冷库中预冻 24 h, 用保鲜膜覆盖并打孔后冷冻干燥 24 h, 得到冷冻干燥样品置于密封袋中于 -18 °C 冰箱中冷藏备用。

傅里叶变换红外光谱仪分析: 取少量的冷冻干燥后的蚕丝蛋白-KGM 溶胶样品, 在 60 °C 的高温干燥环境下, 加入少量的 KBr 粉末, 研磨并压片制得透明薄片样品, 置于红外光谱仪中进行红外测试。每个样品重复实验 3 次, 下同。

场发射扫描电子显微镜: 取少量的冷冻干燥后的蚕丝蛋白-KGM 溶胶样品置于附有导电胶的铜柱上, 喷金 20 min 后在冷场发射扫描电子显微镜下观察。

1.3.3 数据统计分析

利用 SAS V8 软件对数据进行统计学分析, 使用 Origin Lab 软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 蚕丝蛋白对 KGM 的溶胀平衡分析

蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖 (KGM) 溶胀至凝胶的过程中, 蚕丝蛋白分子力图进入 KGM 分子网链中, 由于 KGM 分子体积膨胀导致网状分子链向三维空间伸展, 使分子网受到应力而产生弹性收缩能, 力图使分子链收缩。

基于 Flory-Huggins 模型, 得到了蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖 (KGM) 溶胶及凝胶的溶胀平衡参数 (χ),

$$\chi = \frac{1}{2} - \frac{A_2 V_1}{(V_2^0)^2}$$

χ 受到蚕丝蛋白的摩尔体积分数 (V_1) 的影响^[12]。 χ 表示蚕丝蛋白分子与 KGM 分子网链的混合叠加网络形变程度过程, 其值大于零, 表示 KGM 链段成松懈的团状, 溶胀度低。由 χ 预测, KGM 的溶胀度与蚕丝蛋白的摩尔体积分数呈反比, 即蚕丝蛋白的摩尔体积分数越大, KGM 的 Q 越大。这也说明, 蚕丝蛋白摩尔体积分数较低时达到溶胀平衡。

2.2 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶稳态剪切性质分析

魔芋葡甘聚糖 (KGM) 在溶于水时会形成具有一定粘度的溶胶, 蚕丝蛋白对 KGM 的溶胶体系具有假塑性流体的特征^[13], 随着蚕丝蛋白组分比例的增加, 呈现明显的剪切变稀现象(如图 1 所示)。此现象说明, 在特定的条件下, 蚕丝蛋白能够促进 KGM 的溶胀及凝胶, 几乎能达到溶胀平衡, 提高 KGM 的凝胶稳定性。

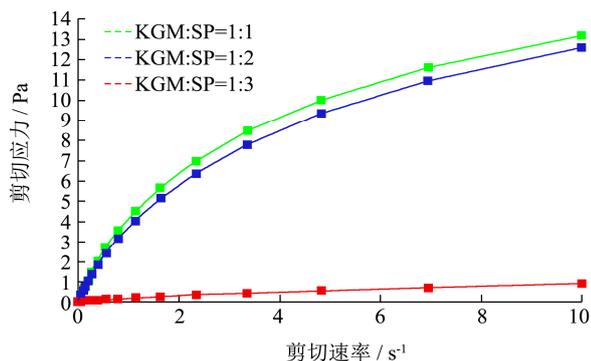


图1 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶中剪切速率与剪切应力的关系

Fig.1 The relationship between the shear rate and shear stress of silk protein in KGM sol

蚕丝蛋白对 KGM 溶胶中剪切速率与粘度间的关系(如图 2 所示),从中我们可以看出蚕丝蛋白对 KGM 的溶胶呈现剪切变稀的现象^[13]。在一定的条件下,随着蚕丝蛋白组分比例的增加其混合粘度大幅度下降。这与图 1 共同验证了溶胀平衡的数学分析方法。

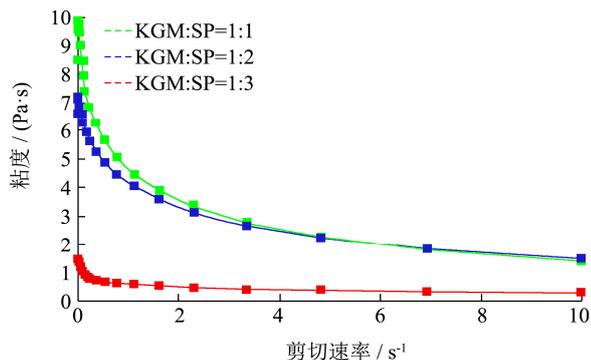


图2 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶中剪切速率与粘度的关系

Fig. 2 The relationship between the shear rate and viscosity of KGM sol

2.3 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶动态力学分析

粘弹性是评价凝胶力学性能的重要参数,储能模量(弹性模量) G' 是用来度量剪切应力存在时,弹性贮存在体系中的剪切能量的尺度,因此也是衡量弹性的尺度;损耗模量(贮能模量) G'' 是由于粘性流动而导致转化为热的能量的大小,因此也就是不可逆的衰减的剪切能部分,是衡量粘性的尺度^[14]。

在一定的条件下(如图 3 所示),蚕丝蛋白(SP)对 KGM 溶胶的影响中 G' 和 G'' 变化趋势很接近。当 SP:KGM 为 1:1 时, G' 和 G'' 交叉点落在低频率处,且 G' 与 G'' 相差很小,比差几乎接近于零,说明在此条件下,凝胶过程中能量变化很小,凝胶处于比较稳定的状态。当体系中蚕丝蛋白组分比例为 1:3 时,松弛时间逐渐减小, G' 与 G'' 不再有交叉点,且 G'' 明显高于 G' ,内耗不断增大;当 SP:KGM 为 1:1 时,频率在

0.1~1.0 的范围内,混合凝胶过程中能量变化很小,凝胶很稳定,达到溶胀平衡的状态。

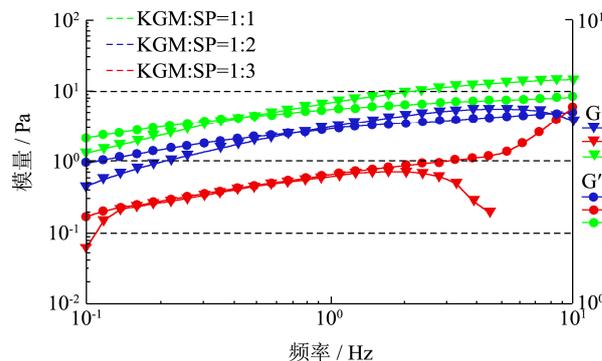


图3 蚕丝蛋白对 KGM 溶胶中对频率的依赖性

Fig.3 Dependence of silk protein on the frequency of KGM sol

为了进一步从微观结构运动的角度了解蚕丝蛋白对 KGM 溶胶-凝胶性能的影响,测试了样品在不同温度时的粘弹谱(如图 4 所示)。测试条件为:应变 1%,频率 1.0 Hz, 20~90 °C,升温速率 5 °C/min。随着蚕丝蛋白组分比例的增加, G' 和 G'' 不再有交点,且两者比差随着温度的升高越来越大。这是因为随着温度的升高,蚕丝蛋白的性质会发生变化,尤其是高温时容易发生蛋白质变性,分子链的高级结构被破坏,导致了链和链间的作用减弱^[14]。当一定的条件下, G' 和 G'' 的比差几乎接近于零,并且随着温度的变化没有出现较大的差距,说明在此条件下, KGM 与蚕丝蛋白的凝胶性很稳定,这也验证了溶胀平衡的数学分析方法。

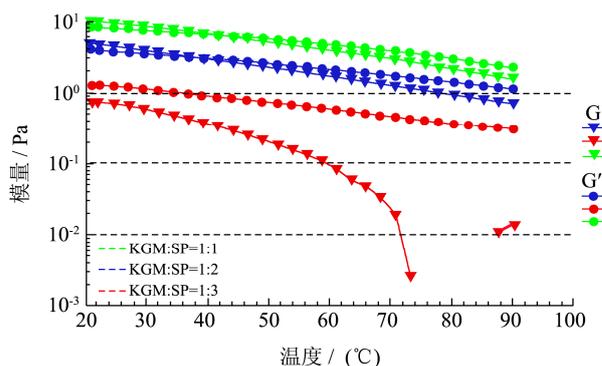


图4 升温过程中蚕丝蛋白对 KGM 溶胶的影响

Fig.4 Effect of silk protein on KGM sol during the heating process

2.4 蚕丝蛋白对 KGM 凝胶的溶胀行为分析

蚕丝蛋白对魔芋葡甘聚糖(KGM)凝胶的溶胀行为分析可知,其溶胀过程服从零级动力学模型。体系随着蚕丝蛋白(SP)组分比例的增加,凝胶溶胀的速率常数发生复杂变化。当 SP 组分比例小时(1:1),其溶胀速率常数高($k \geq 10$),当 SP 组分比例大于 1:2,

溶胀的速率急剧减少 ($|k| \leq 4$), 并随着 SP 组分比例的增加, 出现一定的波动。这是因为 SP 在体系中不仅作为交联剂参与形成凝胶, 而且过量的 SP 使体系的渗透扩散作用更加的强烈。

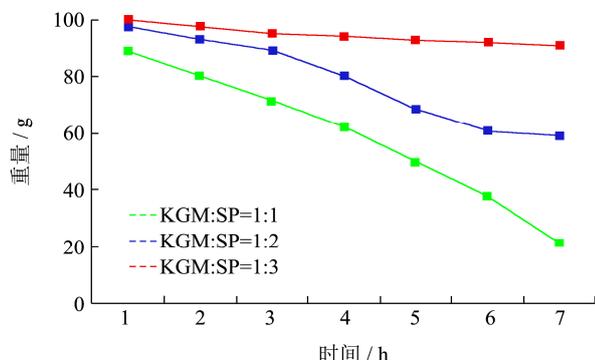


图5 蚕丝蛋白对KGM凝胶的溶胀行为分析

Fig.5 Swelling behavior of silk protein on KGM gels

2.5 蚕丝蛋白对KGM溶胶结构表征

2.5.1 红外分析

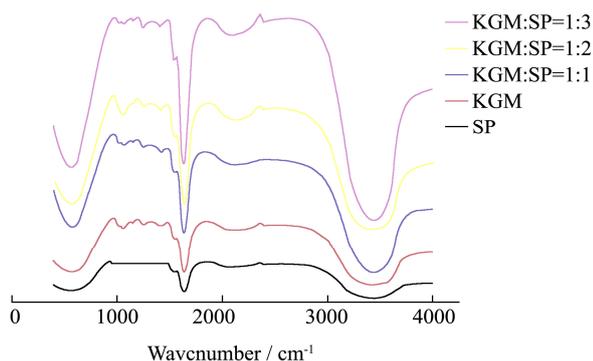


图6 KGM/蚕丝蛋白产物的红外图谱

Fig.6 FT-IR spectra of SP/KGM conjugates

波段内有明显吸收峰和在 $3700\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 波段内有一个宽峰, 这分别是由于碳氧键和羟基的伸缩振动造成的。当魔芋葡甘聚糖以共价键的形式接入蚕丝蛋白时, 会增加肽链中的羟基数并引入碳氧键, 从而增强了对应吸收峰强度。 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰是饱和结构中 CH_2 基团和 CH_3 的 C-H 伸缩振动, 在谱图中, 随着蚕丝蛋白组分比例的增加, 其共价物的吸收强度显著增强。从谱图中还可以看出, 在 $1500\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 范围内的魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白共价物的吸收峰强度变强, 这是由于美拉德反应导致 C-OH 振动的增多以及 C-H 的变角振动。并且这两组峰也证实了魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白共价物中有糖类化合物存在^[15]。

与蚕丝蛋白相比, 魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白共价物在酰胺 I 带 ($1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) 及酰胺 II 带 ($1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) 内的峰强均呈现增加趋势, 并且对应的吸收峰也向高波数移动。图中共价物中酰胺 I 带峰形的变化

进一步说明蚕丝蛋白的二级结构被破坏。同时, 酰胺 II 带的峰形能较好的地反映分子和分子间或分子内部各个原子的之间的氢键作用, 当氢键被破坏时, 酰胺 II 带谱带将向高波数移动。蚕丝蛋白和反应后的共价物对应的吸收峰由 1515.50 cm^{-1} 位移到 1540.02 cm^{-1} , 这说明魔芋葡甘聚糖与蚕丝蛋白共价结合后破坏了蚕丝蛋白分子内的氢键, 使蛋白质空间结构发生变化。

2.5.2 凝胶结构电镜分析

各样品放大 1000 倍的扫描电镜照片。由图可知, 对比于蚕丝蛋白, 魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白共价复合物与蚕丝蛋白的表面结构的明显不同, 这可能是由于魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白共价结合后, 蚕丝蛋白的二级结构被破坏, 分子充分伸展, 导致蚕丝蛋白原有的结构发生改变^[16]。

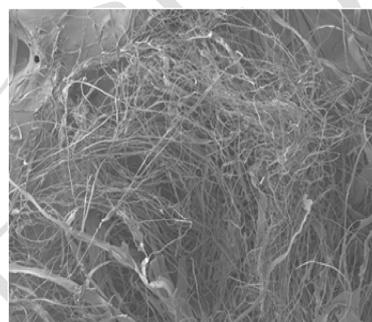


图7 蚕丝蛋白溶液冷冻干燥电子显微镜图像

Fig.7 Electron microscopy images of freeze-dried silk-protein solution

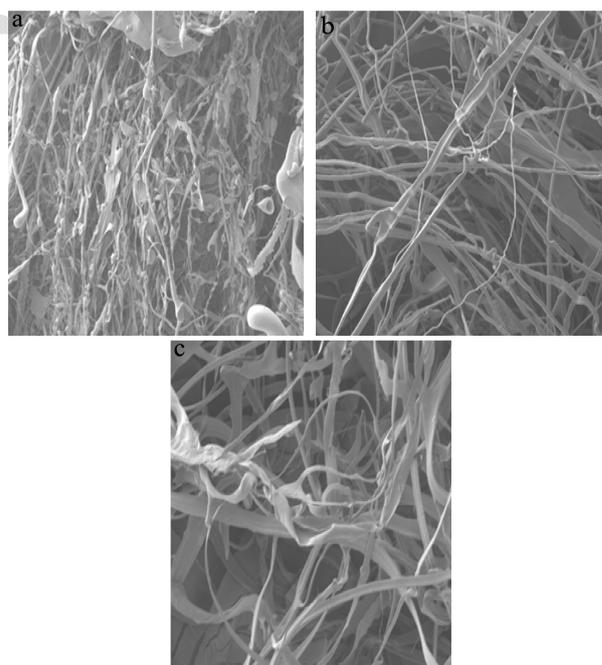


图8 KGM/蚕丝蛋白混合溶液冷冻干燥电子显微镜图像

Fig.8 Electron microscopy image of the freeze-dried KGM/silk protein mixture

注: a-c, KGM:蚕丝蛋白的比例分别为 1:3、1:2、1:1。

通过图8可见a图上含有多个火柴头状的突出胶束,而随着蚕丝蛋白组分比例的减少,丝束状减少,集结成了片网状,结网的凝聚态更趋向于片状,且空洞的数目增多。魔芋葡甘聚糖/蚕丝蛋白复合凝胶过程中,其蚕丝蛋白S的二级结构被破坏,分子充分伸展,蚕丝蛋白原有的结构发生改变。

3 结论

根据溶胀平衡的分析方法^[12],量化蚕丝蛋白与魔芋葡甘聚糖(KGM)的比例,研究表明当KGM:蚕丝蛋白=1:1时,蚕丝蛋白对KGM溶胶的影响中G'和G''变化趋势很接近,且比差几乎接近于零,达到溶胀平衡。在此条件下,可形成稳定凝胶,不仅可以解决KGM凝胶稳定性差等问题,而且能够全面、准确描述胶凝过程中蚕丝蛋白对KGM溶胶及凝胶的动态变化。以此为切入点,充分利用溶胀平衡的分析方法,通过借鉴其它多糖关于类似问题的研究方法,做进一步的深入研究,以期为提高蛋白质对多糖溶胶及凝胶的稳定性提供理论基础。

参考文献

[1] Matsuhisa H, Tsuchiya M, Hasebe Y. Protein and polysaccharide-composite sol-gel silicate film for an interference-free amperometric glucose biosensor [J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2013, 111(6): 523-529

[2] Kyung-Soo Yi, Hye-Jung Kim. Spectral analysis on a phonon spectral function of a solid-state plasma in a doped semiconductor [J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(3): 335-341

[3] Nazarena Pujato, Germán Díaz. Preparation and characterization of a staphylococcus aureus capsular polysaccharide-protein conjugate prepared by a low cost technique: a proof-of-concept study [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, 175(1): 141-154

[4] 刘波,李丹丹,李汴生,等.软糖用 κ -卡拉胶与明胶溶液及其复配液的表现粘度研究[J].*现代食品科技*,2012,28(11): 1466-1470

LIU Bo, LI Dan-dan, LI Bian-sheng, et al. Study on viscosity of κ -carrageenan and gelatin solutions and their mixture using for candy [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 28(11): 1466-1470

[5] Du X Z, Li J, Chen J. Effect of degree of deacetylation on physicochemical and gelation properties of konjac glucomannan [J]. *Food Research International*, 2012, 46(1): 270-278

[6] 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

[7] 唐蓓,罗学刚.羧甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖复配溶胶研究[J].*食品工业科技*,2015,2:114-117

TANG Bei, LUO Xue-gang. Study on the property of carboxymethyl cellulose-konjac glucomannan mixed sol [J]. *Food Industry Science and Technology*, 2015, 2: 114-117

[8] 王虹霞,胡诗保,张瑜,等.果胶/魔芋胶复合膜结构及应用性能研究[J].*西南民族大学学报*,2015,41(1):60-65

WANG Hong-xia, HU Shi-bao, ZHANG Yu, et al. Analysis of the structure and application properties of pectin-glucomannan composite membrane [J]. *Journal of Southwest University for Nationalities*, 2015, 41(1): 60-65

[9] D Drozdov. Equilibrium swelling of core-shell composite microgels [J]. *Meccanica*, 2015, 50(6): 1579-1592

[10] 于燕生,钱人元.从溶胀平衡研究玻璃态高聚物的凝聚缠结网络[J].*高分子学报*,2006,7(4):615-618

YU Yan-sheng, QIAN Ren-yuan. Studies on the cohesive entanglement network of polymers in glass state by equilibrium swelling [J]. *Journal of Polymer*, 2006, 7(4): 615-618

[11] 殷以华,董慧,季兴敏,等.羧甲基纤维素与丙烯酸接枝共聚凝胶的溶胀动力学及过溶胀平衡特性的研究[J].*化学学报*,2007,65(4):271-278

YIN Yi-hua, DONG Hui, JI Xing-min, et al. Study on the swelling dynamics of carboxy methyl cellulose-graftpoly (acrylic acid) hydrogels and the overshooting effect [J]. *Journal of Chemistry*, 2007, 65(4): 271-278

[12] 罗学刚.高纯魔芋葡甘聚糖制备与热塑改性[M].北京:科学出版社,2012

LUO Xue-gang. High purity konjac glucan-mannan chitosan preparation and thermoplastic modification [M]. Beijing: Science Press, 2012

[13] 刘安军,胡颖娜,刘彩红,等.酪蛋白-卡拉胶体系的流变特性及其相互作用研究[J].*现代食品科技*,2014,30(11):23-27

LIU An-jun, HU Ying-na, LIU Cai-hong, et al. Study on the rheology and interactions of casein-carrageenan system [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(11): 23-27

[14] 朱建华,杨晓泉,齐军茹,等.超声对大豆11S蛋白-葡聚糖共混溶液冷致凝胶流变性质的影响[J].*现代食品科技*,2013, 29(12):2844-2849

ZHU Jian-hua, YANG Xiao-quan, QI Jun-ru, et al. Effect of ultrasonic treatment on rheological properties of cold-set

- soybean 11S protein-dextran blending gel [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2844-2849
- [15] 寇丹丹,兰润,叶伟建,等.魔芋葡甘聚糖/普鲁兰多糖半互穿网络水凝胶弹性及其微观形貌研究[J].西南大学学报,2014, 36(4):205-212
- KOU Dan-dan, LAN Run, YE Wei-jian, et al. Study on the semi-interpenetrating polymer network hydrogel springiness of konjac glucomannan and pullulan [J]. Journal of Southwest University, 2014, 36(4): 205-212
- [16] Xin Yong-jia, Mark W Bligh, Andrew S Kinsela, et al. Calcium-mediated polysaccharide gel formation and breakage: Impact on membrane foulant hydraulic properties [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 475: 395-405

现代食品科技