

# 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶特性的比较分析

徐聪<sup>1</sup>, 栗俊广<sup>1,2</sup>, 张旭玥<sup>1</sup>, 赵电波<sup>1,2</sup>, 陈历水<sup>3</sup>, 孙芳菲<sup>1</sup>, 白艳红<sup>1,2\*</sup>

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南郑州 450001)

(2. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 河南郑州 450001)

(3. 漯河市卫龙生物技术有限公司, 漯河市食品安全与营养健康重点实验室, 河南漯河 462000)

**摘要:** 为探究不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶的影响, 采用木薯淀粉(cassava starch, CS)、木薯醋酸酯淀粉(starch acetate, SA)、木薯乙酰化二淀粉己二酸酯淀粉(acetylated di-starch adipate, ADA)、木薯乙酰化二淀粉磷酸酯淀粉(acetylated di-starch phosphate starch, ADP)四种市售淀粉代替37.5%魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM), 制备冻融脱乙酰KGM/淀粉复合凝胶。通过质构仪、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪、冷场扫描电镜分析其凝胶特性的变化。结果表明, 4种木薯淀粉可以改善冻融KGM凝胶的凝胶特性, 但不同木薯淀粉间存在差异, KGM/ADP凝胶表现出最优的保水性和热稳定性, 与KGM凝胶相比, 其析水率从29.75%下降至8.71%, 持水率从73.68%提高至87.42%, 硬度从274.36 g下降至176.33 g, 弹性、内聚性及回复性无显著差异; 不同木薯淀粉均未影响葡甘聚糖的脱乙酰行为和结晶形态, 但ADP可以改变冻融KGM凝胶微观形貌, 提高其抗脱水收缩能力。综合分析, ADP代替部分魔芋葡甘聚糖改善冻融KGM凝胶特性效果最佳, 为在魔芋凝胶食品的应用提供指导。

**关键词:** 魔芋葡甘聚糖; 木薯改性淀粉; 保水性; 质构特性; 微观形貌

文章编号: 1673-9078(2022)05-145-151

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.5.0893

## Comparative Analysis of Gel Properties of Different Cassava Starch to Freeze-thaw Konjac Glucomannan Gels

XU Cong<sup>1</sup>, LI Junguang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xuyue<sup>1</sup>, ZHAO Dianbo<sup>1,2</sup>, CHEN Lishui<sup>3</sup>, SUN Fangfei<sup>1</sup>, BAI Yanhong<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Food and Bioengineering, Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China) (2.Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety, Henan Province, Zhengzhou 450001, China) (3.LuoheWeilong Biotechnology Co. LTD., Luohe Key Laboratory of Food Safety and Nutrition & Health, Luohe 462000, China)

**Abstract:** In order to explore the influence of different cassava starch on gel properties of freeze-thaw konjac glucomannan (KGM) gels, four kinds of commercially available starch: cassava starch (CS), cassava acetate starch (SA), cassava acetylated di-starch adipate starch (ADA) and cassava acetylated di-starch phosphate starch (ADP) were used to replace 37.5% KGM to prepare the freeze-thaw deacetylated KGM/starch composite gel. The changes of the gel properties were investigated by using texture analyzer, Fourier transform infrared spectroscopy, synchronous thermogravimetric analyzer and cold field scanning electron microscope. The results showed that four cassava starch could significantly improve the gel properties of freeze-thaw KGM gel, but there were differences among different cassava starch. KGM/ADP gel showed the best water retention and thermal stability. Compared with KGM gel, the water separation rate decreased from 29.75% to 8.71%,

引文格式:

徐聪,栗俊广,张旭玥,等.不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶特性的比较分析[J].现代食品科技,2022,38(5):145-151

XU Cong, LI Junguang, ZHANG Xuyue, et al. Comparative analysis of gel properties of different cassava starch to freeze-thaw konjac glucomannan gels [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(5): 145-151

收稿日期: 2021-08-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0401200); 河南省重点研发与推广专项科技攻关项目(222102110049)

作者简介: 徐聪(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 肉品加工, E-mail: 1528343561@qq.com

通讯作者: 白艳红(1975-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 畜产品加工与质量安全控制, E-mail: baiyh212@163.com

the water retention rate increased from 73.68% to 87.42%, and the hardness decreased from 274.36 g to 176.33 g. There were no significant differences in elasticity, cohesion and recovery. Different cassava starch did not affect the deacetylation behavior and crystal morphology of glucomannan, but ADP could change the microstructure of freeze-thaw KGM gel and improve its shrinkage resistance. In summary, ADP can replace part of KGM to improve the properties of freeze-thaw KGM gel, which provides guidance for its application in konjac gel food.

**Key words:** konjac glucomannan; cassava modified starch; water retention; texture characteristics; microstructure

随着休闲食品产业的不断发展,以魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)为核心原料的冻融脱乙酰 KGM 凝胶在市场上受到广泛关注,其代表性产品魔芋爽因其独特的口感备受消费者的青睐。KGM 在碱性条件下加热脱去乙酰基形成热不可逆凝胶后<sup>[1-3]</sup>,再通过凝胶冷冻增强工艺,即冻融处理形成其独特的质构特性<sup>[4-6]</sup>。冻融处理虽然能极大的增强 KGM 凝胶的机械强度,但经冻融处理后,凝胶析水现象严重,李晓飞等<sup>[7]</sup>发现 30 g/L 的 KGM 凝胶在冻融处理后析水率达到了 50%。有研究认为 KGM 凝胶在冷冻过程中 KGM 分子的运动被限制,相互接触而紧密结合,形成高分子聚集微区和非聚集微区,在解冻时非聚集区因为凝胶网络被破坏而大量失水<sup>[8]</sup>。目前,关于 KGM 凝胶在冻融处理后的剧烈析水现象已经成为制约魔芋凝胶产品创新和品质提升的瓶颈问题。

针对这一问题,众多学者利用 KGM 多糖和其他多糖如黄原胶、羧甲基壳聚糖、羧甲基纤维素等之间的协同作用以改善 KGM 凝胶特性<sup>[9-11]</sup>,Shang 等<sup>[12]</sup>发现淀粉可有效改善冻融魔芋凝胶的析水现象。淀粉是食品工业中常见且广泛应用的一种多糖。在原淀粉上经过物理、化学或酶改性形成的改性淀粉,可以不同程度的改善其抗冻性能<sup>[13]</sup>。目前市面上抗冻淀粉主要为酯化淀粉、交联淀粉及交联酯化淀粉等。王静文等<sup>[14]</sup>发现添加醋酸酯淀粉(starch acetate, SA)可以有效降低冷冻水晶饺子皮的冻裂率,吴香<sup>[15]</sup>发现乙酰化二淀粉己二酸酯淀粉(acetylated di-starch adipate, ADA)可以有效提高肌原纤维蛋白凝胶的保水性,Arocas 等<sup>[16]</sup>发现乙酰化二淀粉磷酸酯淀粉(acetylated di-starch phosphate starch, ADP)可以有效降低奶油酱的解冻损失。但是利用改性淀粉改善冻融 KGM 凝胶析水现象和凝胶特性的研究鲜有报道,因此本文研究木薯淀粉(cassavastarch, CS)及三种以 CS 为基粉改性的 SA、ADA 和 ADP 淀粉对冻融 KGM 凝胶质构、保水性和结构的影响,为 KGM/淀粉复合凝胶食品的开发提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

S30903 型号魔芋葡甘聚糖(KGM),上海源叶生物科技有限公司;木薯淀粉(CS)、木薯醋酸酯淀粉(SA)、木薯乙酰化二淀粉己二酸酯淀粉(ADA)、木薯乙酰化二淀粉磷酸酯淀粉(ADP),青州北联淀粉有限公司;无水碳酸钠,天津市大茂化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器

AB265-S 分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;CR-GIII 高速冷冻离心机,日本日立公司;TA-XT Plus 质构分析仪,英国 Stable Micro System 公司;Vertex 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Bruker 光学公司;D8 ADVANCE X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;STA449F3 同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;SU8010 冷场扫描电子显微镜,日本日立公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 冻融魔芋葡甘聚糖凝胶的制备

参考李晶等<sup>[2]</sup>的方法并稍加修改,在 90 g 去离子水中加入 4 g 魔芋葡甘聚糖,在 6 g 去离子水中加入 0.48 g 碳酸钠,充分搅拌使魔芋完全溶解后,加入碳酸钠碱液,以 1500 r/min 的转速搅拌 2 min 后加入模具中封口溶胀 2 h。将溶胶于 95 °C 水浴锅中隔水加热 1 h 形成凝胶,待凝胶冷却至室温 25 °C 后,于 -18 °C 冰箱中冷冻 12 h,随后于 25 °C 室温下解冻 6 h,即制得经冻融处理的魔芋葡甘聚糖凝胶(KGM)。

#### 1.3.2 冻融魔芋葡甘聚糖/淀粉凝胶的制备

参考 Shang 等<sup>[12]</sup>的方法并稍加修改,在 90 g 去离子水中加入 2.5 g 魔芋葡甘聚糖和 1.5 g 淀粉充分溶解后,加入用 0.48 g 碳酸钠完全溶解于 6 g 去离子水中的碱液,以 1500 r/min 的转速搅拌 2 min 后在模具中封口溶胀 2 h。后续制备方法如 1.3.1 所示,即制得经冻融处理的魔芋葡甘聚糖/木薯淀粉复合凝胶(KGM/CS)、魔芋葡甘聚糖/木薯醋酸酯淀粉复合凝胶(KGM/SA)、魔芋葡甘聚糖/木薯乙酰化二淀粉己二酸酯淀粉复合凝胶(KGM/ADA)、魔芋葡甘聚糖/木薯乙酰化二淀粉磷酸酯淀粉复合凝胶(KGM/ADP)。

#### 1.3.3 质构分析

将经冻融处理后的凝胶切成 10 mm 高的圆柱体(底面直径为 25 mm),在质构分析仪中进行全质构分析,测试程序设定如下:使用 P/36R 探头,压缩形变量 50%,触发力 5 g,测前速度 2 mm/s,测中及测后速度 1 mm/s,间隔时间 5 s,即得到冻融凝胶的质构特性。

### 1.3.4 析水率和持水率的测定

析水率和持水率的测定参照 Zhang 等<sup>[17]</sup>的方法,记录加热后冷却至室温的凝胶质量为 a,将经冻融处理后的凝胶用滤纸轻轻擦去表面水分,记录质量为 b,将擦去表面水分的凝胶在离心机中 4 °C 下 10000 r/min 离心 20 min 后擦去表面水分,记录质量为 c。

$$\text{析水率} / \% = \frac{a-b}{a} \times 100\%$$

$$\text{持水率} / \% = \frac{c}{b} \times 100\%$$

### 1.3.5 傅里叶变换红外光谱分析

参考 Xia 等<sup>[18]</sup>的方法,在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 范围内,测定冷冻干燥凝胶样品的傅里叶变换红外光谱。

### 1.3.6 结晶度分析

参考 Liu 等<sup>[19]</sup>的方法并稍加修改,在 5 °至 90 ° 范围内,以 0.02 ° 的步长测定冷冻干燥凝胶样品的 X 射线衍射图谱。

### 1.3.7 热稳定性分析

参照 Zhu 等<sup>[20]</sup>的方法并稍加修改,将约 10 mg 样品在同步热分析仪中以氮气为保护气,从 50 °C 以 10 °C/min 加热到 200 °C,记录样品随温度变化的质量损失。

### 1.3.8 微观形貌观察

参照李培源等<sup>[7]</sup>的方法并稍加修改,将 2 cm 立方的凝胶在液氮中迅速冷冻后,在 -80 °C 下升华 10 min 后切片并喷金,送入高真空的冷场电子扫描显微镜中观察凝胶切面的微观结构。

### 1.3.9 数据处理

以上所有实验均采用三次重复,所有图表均使用 Origin 2018 软件绘制,使用 SPSS 22.0 软件进行显著

性分析,  $p < 0.05$  为显著性差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶

#### 质构特性的影响

由表 1 可知,相比于冻融 KGM 凝胶,使用不同木薯淀粉替代部分魔芋葡甘聚糖所制备的冻融复合凝胶的硬度、咀嚼性及回复性显著降低 ( $p < 0.05$ ),弹性和内聚性无明显变化 ( $p > 0.05$ )。硬度、咀嚼性及回复性的变化可能是由于相比于四种淀粉,魔芋葡甘聚糖的粘度更高,形成的网状结构更致密,在凝胶压缩形变至 50% 时所承受的力也越大,因此冻融复合凝胶的硬度、咀嚼性及回复性均显著降低。弹性和内聚性无明显变化则表明使用不同种类的木薯淀粉代替部分魔芋葡甘聚糖对冻融凝胶的弹性及内聚性无明显影响。在四种冻融复合凝胶中存在的质构特性的差异表明变性淀粉的种类对冻融复合凝胶的质构特性有直接影响,其中 KGM/ADA 和 KGM/ADP 复合凝胶的硬度、咀嚼性及回复性相比于其余两种冻融复合凝胶有显著提高,这可能是由于 ADA 和 ADP 淀粉均属于交联酯化淀粉<sup>[21]</sup>,在加工中引入了有机酯键,酯键相互交联而形成了交联键<sup>[22]</sup>,提高了淀粉内部与外部的联系,继而提高了交联密度,使其能更好的填充在 KGM 凝胶网络内部,从而提高了冻融凝胶的硬度、咀嚼性及回复性,这一点与郑罗燕<sup>[22]</sup>的结果相类似。综合五种冻融凝胶的质构特性,使用 ADP 淀粉代替部分魔芋葡甘聚糖所制备的冻融复合凝胶与冻融 KGM 凝胶的硬度和咀嚼性差异最小 ( $p < 0.05$ ),硬度从 274.36 g 下降至 176.33 g,咀嚼性从 130.57 g 下降至 79.32 g,且弹性、内聚性及回复性无显著差异 ( $p > 0.05$ )。硬度和咀嚼性的降低可能会影响感官评价得分,但针对冻融 KGM 凝胶的质构特性中的硬度和咀嚼性与感官评价的正负相关性还需要进一步研究。

表 1 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶质构特性的影响

Table 1 Effects of different cassava starch on the textural properties of freeze-thaw konjac glucomannan gels

凝胶种类	硬度/g	咀嚼性/g	弹性	内聚性	回复性
KGM	274.36±11.04 <sup>a</sup>	130.57±18.66 <sup>a</sup>	0.85±0.06 <sup>a</sup>	0.52±0.10 <sup>a</sup>	0.43±0.08 <sup>a</sup>
KGM/NS	87.78±3.58 <sup>d</sup>	41.20±1.11 <sup>d</sup>	0.84±0.06 <sup>a</sup>	0.56±0.02 <sup>a</sup>	0.22±0.03 <sup>c</sup>
KGM/AS	124.79±8.26 <sup>c</sup>	58.30±3.70 <sup>cd</sup>	0.84±0.05 <sup>a</sup>	0.56±0.03 <sup>a</sup>	0.31±0.01 <sup>b</sup>
KGM/ADA	165.61±4.69 <sup>b</sup>	71.87±3.38 <sup>bc</sup>	0.84±0.02 <sup>a</sup>	0.51±0.02 <sup>a</sup>	0.34±0.02 <sup>b</sup>
KGM/ADP	176.33±21.34 <sup>b</sup>	79.32±9.24 <sup>b</sup>	0.88±0.05 <sup>a</sup>	0.51±0.04 <sup>a</sup>	0.36±0.02 <sup>ab</sup>

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ( $p < 0.05$ )。

## 2.2 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶

保水性的影响

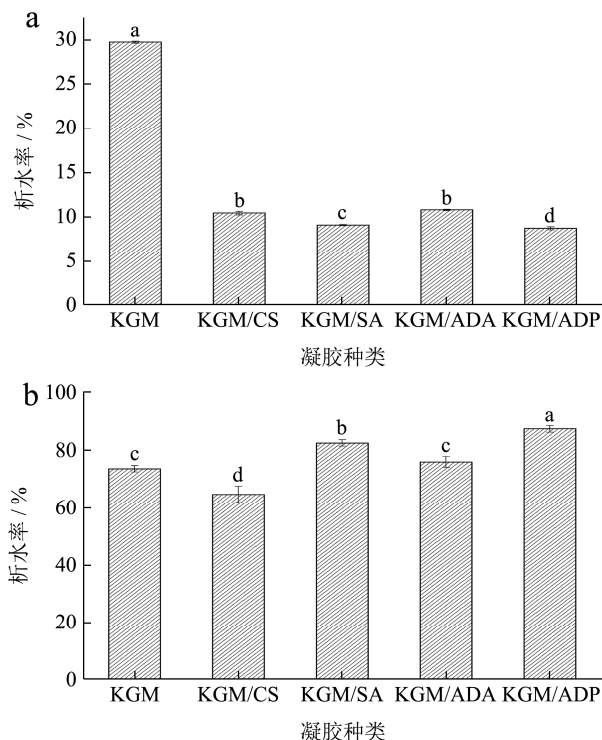


图 1 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶析水率 (a) 和持水率 (b) 的影响

Fig.1 Influence of different cassava starch on the syneresis rate (a) and water retention rate (b) of freeze-thaw konjac glucomannan gels

注: 不同小写字母表示差异显著 ( $p < 0.05$ )。

图 1a 和图 1b 分别为不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶析水率及持水率的影响。析水率和持水率是反应凝胶冻融后保水性的重要指标, 凝胶在冷冻中冰晶的形成很容易破坏复合凝胶的网络结构<sup>[23]</sup>, 从而导致解冻过程中的高度脱水收缩, 继而影响凝胶的物理特性或功能特性。由图 1a 可知, 使用淀粉代替部分魔芋葡甘聚糖可以显著降低冻融 KGM 凝胶的析水率, 同时, KGM/ADP 复合凝胶的析水率相比于最高的 KGM 凝胶从 29.75% 下降至 8.71%。持水率反映了凝胶在冻融后的水分保持能力, 从图 1b 中可以发现, KGM/ADP 复合凝胶的持水率为 87.42%, 最低的 KGM/CS 复合凝胶仅为 64.78%, KGM 凝胶为 73.68%。综合析水率和持水率可以发现, 淀粉替代部分魔芋葡甘聚糖可以显著提高冻融 KGM 凝胶的保水性, 这与 Shang 等<sup>[12]</sup>的结论相一致, 四种复合凝胶中保水性最好的是 KGM/ADP 凝胶, 这可能是由于 ADP 淀粉中的有机酯键相互交联<sup>[24]</sup>, 有效提高了淀粉的润胀率,

能更好的吸收凝胶冻融中脱水收缩析出的水分, 继而降低析水率。同时, 由于 ADP 淀粉引入的乙酰基, 增强了淀粉内部与外部的联系, 提高了交联密度, 促进了凝胶强度的同时能使凝胶保持更多的水分。但析水率和持水率的趋势的不同可能是由于 ADP 相比其他三种淀粉以及魔芋葡甘聚糖的抗冻性能更好, 因而 KGM/ADP 凝胶表现出更低的析水率, 但更低的析水率表明凝胶中含有更多的水分, 这导致了持水率与析水率的趋势不同, 这与 Liu 等<sup>[25]</sup>的结论一致。

## 2.3 傅里叶变换红外光谱分析

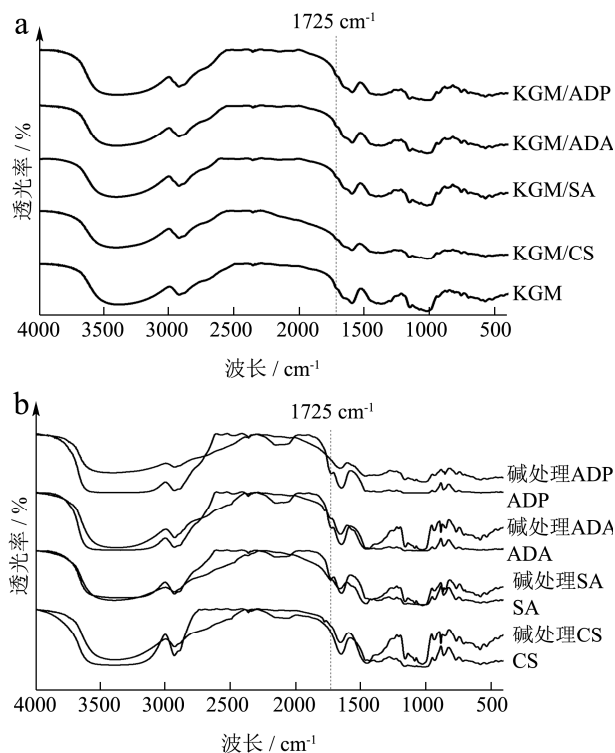


图 2 不同凝胶 (a) 和不同木薯淀粉及碱处理后 (b) 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of different gels (a) and starches of different kinds and after alkali treatment (b)

复合凝胶及 KGM 凝胶的傅里叶红外吸收光谱如图 2a 所示, 不同木薯淀粉及碱处理后的淀粉的傅里叶红外吸收光谱如图 2b 所示。在图 2a 中 1725  $\text{cm}^{-1}$  处均未表现出吸收峰, 此处为羰基的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>, 与魔芋葡甘聚糖分子的特征乙酰基团有关, 这表明使用不同木薯淀粉代替部分魔芋葡甘聚糖不会影响葡甘聚糖的脱乙酰行为。虽然 SA、ADA 和 ADP 三种淀粉中同样带有乙酰基<sup>[27-29]</sup>, 但复合凝胶粉末未在此处显现出吸收峰, 由此可以推断出魔芋葡甘聚糖分子及 SA、ADA 和 ADP 在碱处理后都脱去乙酰基。从图 2b 中可以看出, CS 及碱处理后的 CS 由于分子中没有乙酰基, 在 1725  $\text{cm}^{-1}$  均未表明出吸收峰, 而 SA、ADA 和 ADP

在碱处理前在  $1725\text{ cm}^{-1}$  表现的吸收峰在碱处理后均消失了,证明了上述推断,这表明复合凝胶在制备中的碱处理不仅脱去了魔芋葡甘聚糖的乙酰基,也能脱去 SA、ADA 和 ADP 中的乙酰基。因而复合凝胶及 KGM 凝胶所表现出的凝胶特性的差异可能也与脱去乙酰基这一行为相关,但具体机制还需进一步研究。

### 2.4 结晶度分析

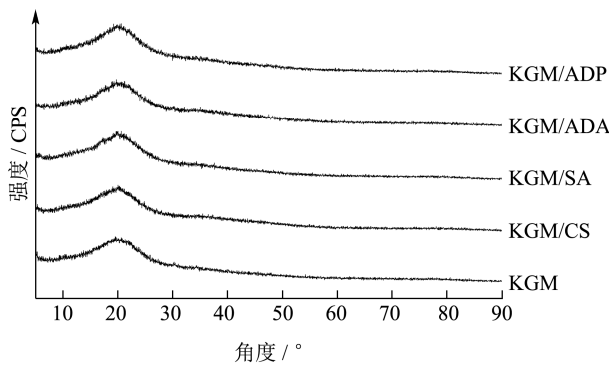


图3 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶结晶度的影响

Fig.3 Effect of different cassava starch on the crystallinity of freeze-thaw konjac glucomannan gels

复合凝胶及 KGM 凝胶的 X 射线衍射图谱如图 3 所示,所有凝胶均在在  $20^\circ$  左右时出现一个明显的弥散峰,且没有明显特征峰。Yuan 等<sup>[30]</sup>研究发现 KGM 呈现无定形状态,结晶程度小,而淀粉/魔芋复合凝胶的 XRD 图谱与 KGM 凝胶无明显差异,这表明 CS、SA、ADA、ADP 这四种淀粉对 KGM 分子结晶形态的影响微弱。

### 2.5 热稳定性分析

复合凝胶及 KGM 凝胶的热降解曲线如图 4 所示,从  $50\sim 200^\circ\text{C}$  的热降解曲线中,大致可以分为两个阶段,在  $50^\circ\text{C}$  至约  $125^\circ\text{C}$  中出现的较大的质量损失, Huang 等<sup>[31]</sup>发现该温度段的质量损失可能是由于冻干凝胶样品中游离水损失,在这段质量损失中,其质量损失的一阶导数即质量相对于温度的质量损失率的峰

值在约  $92^\circ\text{C}$  附近,在此温度下 KGM 凝胶的质量损失最小,这可能是由于相比于四种复合凝胶而言, KGM 凝胶冻干后由于凝胶中含有的魔芋葡甘聚糖较多,在脱去乙酰基团后表现出的疏水性较强,吸收空气中的游离水也最少,继而质量损失也较为缓慢。在  $125\sim 200^\circ\text{C}$  中,四种复合凝胶一直保持相对平缓的质量损失,且 KGM/ADP 复合凝胶的质量最大,质量损失最低, KGM 凝胶质量迅速损失,在  $200^\circ\text{C}$  时已经低于四种复合凝胶,在质量损失一阶导数图中,可以明显看出 KGM 凝胶出现两个较大的质量损失率点,分别为  $150^\circ\text{C}$  和  $180^\circ\text{C}$ , Zhang 等<sup>[32]</sup>发现该温度段可能是凝胶样品中的结合水的损失温度,这表明复合凝胶样品的结合水保持能力强于 KGM 凝胶,且 KGM/ADP 凝胶对结合水的保持能力最强,这与持水率的结论一致,综合 KGM 凝胶与复合凝胶在两大温度段的质量损失,使用 ADP 淀粉代替部分魔芋葡甘聚糖所制备的复合凝胶相比于 KGM 凝胶在  $125\sim 200^\circ\text{C}$  的煎炒温度段质量损失更低,但在  $50\sim 125^\circ\text{C}$  的蒸煮温度段质量损失相比于 KGM 凝胶更高。

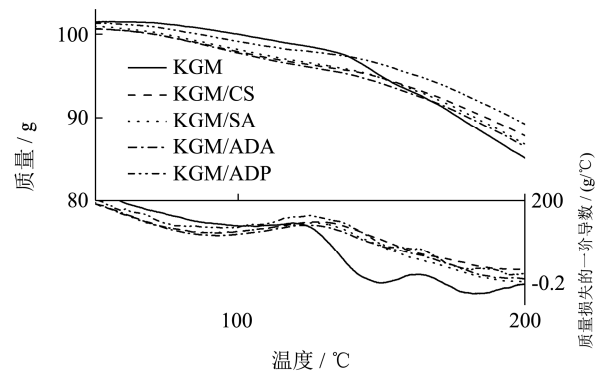


图4 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶的热稳定性的影响

Fig.4 Effect of different cassava starch on thermal stability of freeze-thaw konjac glucomannan gels

### 2.6 微观形貌观察

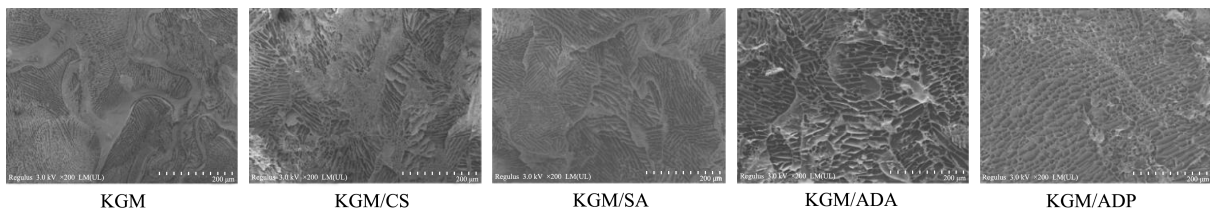


图5 不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶微观形貌的影响

Fig.5 Effect of different cassava starch on the morphology of freeze-thaw konjac glucomannan gels

不同木薯淀粉对冻融魔芋葡甘聚糖凝胶微观结构的影响如图 5 所示,在凝胶的微观结构中普遍存在的网状结构,其壁层很薄,褶皱丰富,这与 Pang 等<sup>[33]</sup>

的观察结果类似。凝胶内部的网状结构朝向各异。对比 KGM 凝胶和复合凝胶的微观结构图可以发现, KGM 凝胶网状结构最为致密,使用 CS、SA、ADA、

ADP 所制备的复合凝胶网状结构孔隙较大。但 KGM/ADP 凝胶的网状结构最均匀有序, 其次是 KGM/SA 凝胶, KGM/CS 凝胶和 KGM/ADA 凝胶类似, KGM 凝胶网络结构孔隙大小最不均一。这可能是由于复合凝胶经冻融处理后脱水收缩程度小, 析水率低, 凝胶中含有的水分相较于 KGM 凝胶更多。KGM 凝胶因大量失水而导致凝胶网络结构被破坏, 整体向内挤压, 网状结构就更为致密, 这也表现在 KGM 凝胶切面网状结构不均匀上。KGM/ADP 凝胶的网状结构最均匀有序可能是由于 ADP 淀粉的因改性引入的交联酯键, 提高了交联密度, 对 KGM 网络结构的支撑作用更好, 在冻融处理后, 凝胶脱水收缩程度小且均匀, 凝胶向内挤压的程度小。这与析水率的结果一致。即使用 ADP 淀粉替代部分魔芋葡甘聚糖后所制备的凝胶经冻融处理后抗脱水收缩的能力提高, 虽然扩大了凝胶的孔隙, 但提高了凝胶内部的均一性, 继而提高了产品的质量稳定性。

### 3 结论

不同木薯淀粉均可以降低冻融 KGM 凝胶的析水率, 降低凝胶硬度同时不影响凝胶的弹性, 其中冻融 KGM/ADP 凝胶特性最佳。相比于 KGM 凝胶, KGM/ADP 凝胶析水率从 29.75% 下降至 8.71%, 持水率从 73.68% 提高至 87.42%, 硬度从 274.36 g 下降至 176.33 g, 弹性、内聚性及回复性无显著差异。红外光谱和 XRD 分析显示淀粉替代部分魔芋葡甘聚糖不会影响葡甘聚糖的脱乙酰行为和结晶形态。热降解曲线表明不同木薯淀粉可以提高冻融 KGM 凝胶的热稳定性且使用 ADP 淀粉的复合凝胶的热稳定性最佳。微观形貌观察表明, 不同木薯淀粉可以提高冻融 KGM 凝胶的抗脱水收缩能力且使用 ADP 淀粉的复合凝胶的抗脱水收缩能力最强。

### 参考文献

- [1] Zhou Y, Jiang R S, Perkins W S, et al. Morphology evolution and gelation mechanism of alkali induced konjac glucomannan hydrogel [J]. Food Chemistry, 2018, 269(5): 80-88
- [2] 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  
LI Jing. The impact mechanism of freezing process on deacetylated konjac glucomannan gel and its application [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014
- [3] Xin C, Chen J, Liang H S, et al. Confirmation and measurement of hydrophobic interaction in sol-gel system of konjac glucomannan with different degree of deacetylation [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174(5): 37-342
- [4] Herranz B, Tovar C A, Beatriz S Z, et al. Effect of alkalis on konjac glucomannan gels for use as potential gelling agents in restructured seafood products [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 27(1): 145-153
- [5] Du X Z, 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] 黄健. 水凝胶理论及表面强化交联应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005  
HUANG Jian. Theory and application of enhanced surface crosslinking of hydrogels [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005
- [7] 李培源, 李晓飞, 李安琪, 等. 热碱致魔芋胶与黄原胶共混凝胶的显微结构与流变规律 [J]. 中国农业科学, 2020, 53(18): 3792-3804  
LI Peiyuan, LI Xiaofei, LI Anqi, et al. Microstructure and rheological behavior of mixed konjac glucomannan and xanthan induced by thermo-alkali treatment [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2020, 53(18): 3792-3804
- [8] Masatoshi K, Masahito K, Isao A. A study of molecular motion of PVA/water system by high-pressure 1 H pulse-NMR method [J]. Polymer Gels and Networks, 1998, 6(5): 347-354
- [9] Brenner T, Tuvikene R, Fang Y P, et al. Rheology of highly elastic iota-carrageenan/kappa-carrageenan/xanthan/konjac glucomannan gels [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44(5): 136-144
- [10] Luo P F, Nie M, Wen H G, et al. Preparation and characterization of carboxymethyl chitosan sulfate/oxidized konjac glucomannan hydrogels [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113(5): 2014-1031
- [11] Cheng L H, Karim A A, Seow C C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid [J]. Food Chemistry, 2007, 107(1): 411-418
- [12] Shang L C, Wu C L, Wang S S, et al. The influence of amylose and amylopectin on water retention capacity and texture properties of frozen-thawed konjac glucomannan gel [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 113: 106521
- [13] 安飞. 木薯淀粉凝胶特性改良研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2017  
AN Fei. Study on improvement of cassava starch gel

- properties [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2017
- [14] 王静文,罗杨合,Melnyk Oksana.几种变性淀粉水晶饺子皮特性的比较研究[J].中国粮油学报,2021,36(8):36-41  
WANG Jingwen, LUO Yanghe, Melnyk Oksana. Comparative study on properties of several modified starch crystal dumpling skins [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(8): 36-41
- [15] 吴香,李新福,李聪,等.变性淀粉对肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J].食品科学,2020,41(2):22-28  
WU Xiang, LI Xinfu, LI Cong, et al. Effect of different modified starches on gel properties of myofibrillar protein [J]. Food Science, 2020, 41(2): 22-28
- [16] Arocas A, Sanz T, Fiszman S M. Influence of corn starch type in the rheological properties of a white sauce after heating and freezing [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 23(3): 901-907
- [17] Zhang C, Lim S T. Physical modification of various starches by partial gelatinization and freeze-thawing with xanthan gum [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 111(5): 106210
- [18] Xia W L, Ruei L A, Yi Y, et al. Preparation and FTIR, Raman and SEM characterizations of konjac glucomannan-kclectrogels [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127289
- [19] Liu P F, Wang R, Kang X M, et al. Effects of ultrasonic treatment on amylose-lipid complex formation and properties of sweet potato starch-based films [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 44(5): 215-222
- [20] Zhu C Y, Tang N, Gan J, et al. A pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogels constructed by konjac glucomannan and poly ( $\gamma$ -glutamic acid): synthesis, characterization and swelling behavior [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185(5): 229-239
- [21] 王诗萌,张坤生,任云霞.淀粉对磷酸化的虾蛄肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J].食品科学,2016,37(5):23-27  
WANG Shimeng, ZHANG Kunsheng, REN Yunxia. Effect of starch on gelation properties of phosphorylated myofibrillar protein from squilla [J]. Food Science, 2016, 37(5): 23-27
- [22] 郑罗燕.变性淀粉对凝固型酸奶稳定性的影响[D].济南:齐鲁工业大学,2019  
ZHENG Luoyan. Effect of modified starch on stability of solidified yoghurt [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2019
- [23] Sathaporn S, Naoto I, Hong X J, et al. Freeze-thaw stability of starches from different botanical sources: correlation with structural features [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 87(2): 1275-1279
- [24] Zhang B, Bai B, Pan Y, et al. Effects of pectin with different molecular weight on gelatinization behavior, textural properties, retrogradation and *in vitro* digestibility of corn starch [J]. Food Chemistry, 2018, 264(5): 58-63
- [25] Liu Y, Gao J M, Feng D, et al. Modification of structural and physicochemical properties of repeated freeze-thawed cycle maize starch [J]. International Journal of Food Properties, 2020, 23(1): 1597-1610
- [26] Li J W, Ma J W, Chen S J, et al. Characterization of calcium alginate/deacetylated konjac glucomannan blend films prepared by  $\text{Ca}^{2+}$  crosslinking and deacetylation [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82(5): 363-369
- [27] 韩斐.醋酸酯玉米淀粉的制备、表征及性能研究[D].兰州:兰州大学,2013  
HAN Fei. Preparation, characterization and properties of acetate corn starch [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013
- [28] 侯成杰.乙酰化己二酸双淀粉和乙酰化二淀粉甘油酯制备工艺及性质研究[D].泰安:山东农业大学,2008  
HOU Chengjie. Study on the preparation technology and properties of acetylated diadipic acid disstarch and acetylated disstarch glyceride [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2008
- [29] 沙丽萍.乙酰化二淀粉磷酸酯生产工艺的研究[D].兰州:甘肃农业大学,2017  
SHA Liping. Study on the production technology of acetylated disstarch phosphate ester [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2017
- [30] Yuan C, Xu D, Cui B, et al. Gelation of  $\kappa$ -carrageenan/konjacglucomannan compound gel: effect of cyclodextrins [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 87: 158-164
- [31] Huang Y C, Chu H W, Huang C C, et al. Alkali-treated konjac glucomannan film as a novel wound dressing [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117(5): 778-781
- [32] Zhang Q, Mischnick P. Borate mediated stereo and topo-selective methylation of 1,4- $\beta$ -Glucomannan [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(6):1700502
- [33] Pang Z H, Deeth H, Sopade P, et al. Rheology, texture and microstructure of gelatin gels with and without milk proteins [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35(5): 484-493