

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.06.039

低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的凝胶特性研究

陈青 周涛涛 程红梅 韩晓祥

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310018)

摘要: 利用应力松弛模式研究了低酰基结冷胶(LA)/高酰基结冷胶(HA)质量配比、基体总浓度、pH值对低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶(L/H-GLG)凝胶特性的影响。结果表明,复合酸性凝胶的应力松弛行为可用 Peleg 模型进行拟合,平衡模量 E_A 可用来表征复合酸性凝胶的凝胶强度。LA/HA 质量配比、pH 值和基体浓度对复合酸性结冷胶凝胶的凝胶特性影响显著。随着 LA/HA 质量配比的增加, E_A 和 k_1 均表现出先增大、后减小的变化规律,在 LA/HA 质量配比为 50:50 时获得最大值,说明此时 LA 和 HA 形成了互穿网络。随着 pH 值的增加,复合酸性结冷胶凝胶的 E_A 呈现了先增大、后减小的变化趋势,pH 值为 3 时最大。结冷胶总浓度越高, E_A 越大。相对于高酰基结冷胶,低酰基结冷胶对酸更为敏感。此外,模拟胃液酸环境时,以 pH 值为 2 的酸液浸泡可以对复合凝胶的结构与凝胶特性产生影响。

关键词: 低酰基结冷胶; 高酰基结冷胶; 酸性凝胶; 平衡模量

中图分类号: TS201.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)06-0360-06

OSID:



Gelation Properties of Low Acyl and High Acyl Mixed Acid Gellan Gels

CHEN Qing ZHOU Taotao CHENG Hongmei HAN Xiaoxiang

(School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Stress relaxation is the result of time-dependent decay of intermolecular forces under a constant imposed strain. A stress relaxation experiment is one of the most important evaluation tools to study the viscoelastic properties of materials and it reflects indirectly the microstructure changes without disrupting them during the processing. Aiming to investigate the gelation properties of low acyl (LA) and high acyl (HA) mixed acid gellan gum gels (L/H-GLG) using stress relaxation parameters. Influences of LA/HA weight ratio, gellan concentration and pH value on the gelation properties of L/H-GLG were studied. The results showed that the stress relaxation behavior of L/H-GLG fitted well with Peleg's empirical model. Meanwhile, LA/HA weight ratio, pH value and gellan concentration had a pronounced effect on the stress relaxation behavior of mixed acid gellan gum gels. The values of equilibrium modulus (E_A) correlated well with gel hardness, indicating that E_A could represent the gel strength. E_A and k_1 were increased firstly and then decreased with the increase of LA/HA weight ratio, reaching a maximum at around 50% high acyl gellan variant. This suggested that the biopolymers were now forming an interpenetrating network structure. The higher the gellan concentration was, the larger the E_A was. In addition, high acyl gellan was less sensitive to changes in pH values, and subsequently no evidence of acid gelation was observed with high acyl gellan at higher proportion. The findings demonstrated that structuring as well as de-structuring of mixed gellan acid gels can be controlled in acidic environments similar to those that were presented in the stomach after food consumption.

Key words: low acyl gellan gum; high acyl gellan gum; acid gels; equilibrium modulus

0 引言

目前,肥胖已成为威胁人类健康的重要因

素^[1-4]。文献[5]发现,体质量如果能减少 10 ~ 15 kg,就有可能逆转 II 型糖尿病。控制和治疗肥胖最有效的途径是减少热量摄入或延长食物在胃部的

收稿日期: 2019-10-22 修回日期: 2019-12-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0400600)和国家自然科学基金项目(51103131)

作者简介: 陈青(1976—),女,副教授,博士,主要从事食品物性学研究,E-mail: qingchen@mail.zjgsu.edu.cn

消化时间。多糖是食品中的重要组分,在食品微观结构、贮藏稳定性等方面发挥着重要的作用,对多糖结构进行调控,可实现对食品质构、营养和风味的调节^[6-7]。如果能在食品中加入一种或多种对酸敏感的多糖,使其在接触胃酸时形成凝胶,就有可能在不改变食品风味和口感的前提下延长消化时间,从而达到减肥的目的。海藻酸钠遇酸可形成酸性凝胶,并可延长胃部消化时间,但海藻酸钠遇钙离子立刻凝胶,影响其在食品工业中的应用^[8]。结冷胶(Gellan gum, GLG)是一种阴离子多糖,具有香味释放性强、复配性佳、安全性和生物相容性好等优点,在食品、制药、化工等领域应用广泛^[9-12]。商品化结冷胶^[13]主要包括高酰基结冷胶(High acyl gellan gum, HA)和低酰基结冷胶(Low acyl gellan gum, LA)。低酰基结冷胶可以形成性质良好、凝胶速率适中的酸性凝胶,且在模拟胃肠液中消化时间延长,有望成为减肥食品的新型添加剂。在食品工业中,生产者经常将高酰基和低酰基结冷胶复配使用,以满足不同的功能要求^[14-16]。但目前关于低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的研究鲜见报道。

应力松弛可灵敏地反映材料的质地和结构变化^[17-19],且在测试中不会对材料结构产生影响。为全面了解结冷胶酸化凝胶的形成过程,本文以应力松弛作为表征手段,研究 LA/HA 质量配比、基体浓度、pH 值对复合酸性结冷胶凝胶的凝胶特性的影响,同时模拟胃液环境研究复合凝胶的结构重建,以为结冷胶在我国食品工业及其他领域中的加工应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

高酰基结冷胶 LT100(美国 Kelco 公司),低酰基结冷胶 Kelcogel(美国 Kelco 公司),HCl(成都市科龙化工试剂厂,分析纯);去离子水(实验室自制)。

JZ78-1 型磁力搅拌器(杭州通用电子仪表厂),电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),XMT-E5000 型加热器(威利斯公司),TA TX 型物性分析仪(英国 SMS 公司),BL-180 型集成防爆冷柜(上海亿思科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 低酰基/高酰基结冷胶复合酸性凝胶制备

在室温(20℃)下将适量结冷胶粉末加入去离子水中,溶胀 24 h,于 90℃ 下进行磁力搅拌,直至结冷胶粉末完全溶解,用 HCl 调节 pH 值,将溶液分装在 $\Phi 30$ mm \times 20 mm 模具中,用 15℃ 的冷水浴冷却

10 min,在 4℃ 冰箱中放置 36 h 后脱模进行测试分析,在进行测试前,凝胶试样均在室温下放置 0.5 h 进行平衡。

本研究中制备的复合酸性凝胶中 LA/HA 的质量配比为 0:100、25:75、50:50、75:25 和 100:0,复合凝胶体系的 pH 值为 2、3、4、5、5.4(未调节),基体总质量浓度为 0.005、0.010、0.015 g/mL。

1.2.2 复合酸性凝胶的凝胶特性测定

利用两种方式测试了复合酸性凝胶的凝胶特性,并对其进行了关联对比。第 1 种方式是应力松弛,采用 TA TX 型物性分析仪进行测试,测定模式:hold test;测定前探头速度:1 mm/s;测定时探头速度:1 mm/s;测定后探头速度:3 mm/s;压缩应变:10%;触发类型:自动;触发力:0.049 N;测试时间:600 s;探头型号:P45(直径为 45 mm 的圆柱探头)。根据得到的力-时间关系曲线,计算出相应的参数。每组实验重复测定 3 次,文中所用数据为 3 次重复测量的平均值。

利用 TA TX 型物性分析仪对复合酸性凝胶的硬度进行了表征,选用的夹具为 P45,测试模式为 TPA(Texture profile analysis)。具体测试参数为:预压速度 3 mm/s,下压速度 1 mm/s,回复速度 3 mm/s,变形量 6 mm,两次压缩之间的停留时间 10 s,触发力 0.049 N。取 TPA 测试结果中的硬度表征凝胶强度。每组实验重复测定 5 次,文中所用数据为 5 次重复测量的平均值。

1.3 数据统计分析

文中所有数据均利用 Origin 8.0 和 SPSS 17.0 进行数据处理和分析。为了减少实验误差,提高数据的可信度,本研究中每组实验重复测定 3~5 次,文中所用数据为多次重复测量结果的平均值。

2 结果与分析

2.1 复合酸性结冷胶凝胶(L/H-GLG)的形成

图 1 给出了低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的照片。LA/HA 质量配比越大,凝胶的透明性越好,这是因为低酰基结冷胶形成的是透明凝胶,而高酰基结冷胶则形成白色不透明凝胶,体系内低酰基结冷胶含量高,这时低酰基结冷胶会形成连续网络结构,复合凝胶主要表现出低酰基结冷胶的特性。此外,低酰基结冷胶含量越高,凝胶越坚实,而高酰基结冷胶含量越高,形成的凝胶则越柔软。随着体系 pH 值的降低,复合凝胶的颜色均会变成不透明的白色。

基体总浓度、LA/HA 质量配比和 pH 值对复合凝胶的形成均有影响。基体总质量浓度越低时越不

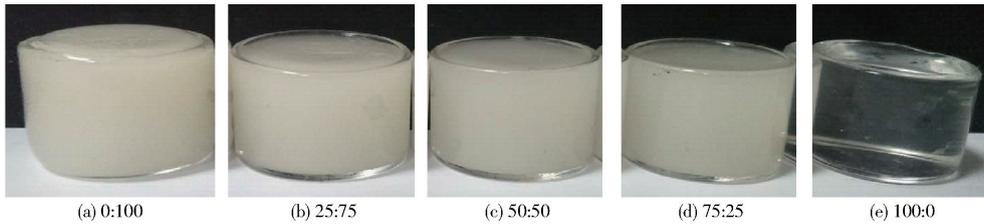


图1 低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶照片

Fig.1 Typical macroscopic aspect of low acyl (LA) and high acyl (HA) mixed acid gellan gum gels (L/H-GLG)

容易形成坚实的凝胶。当基体总质量浓度为 0.005 g/mL 时, LA/HA 质量配比为 100:0 时只有在 pH 值为 2 时才能形成坚实凝胶。基体总质量浓度升高到 0.010 g/mL 时,除了未调节 pH 值且 LA/HA 质量配比为 100:0 的样品以外,其它样品均形成了坚实的凝胶。当 pH 值为 2、LA/HA 质量配比为 0:100 时,基体总质量浓度为 0.005 g/mL 与 0.015 g/mL 的体系均不能形成坚实的凝胶,说明当 pH 值很低时,高酰基结冷胶含量越高,则越不容易形成坚实的复合凝胶。由此可见,相对高酰基结冷胶而言,低酰基结冷胶对酸更为敏感。文献[20]考察钙离子对低酰基/高酰基复合凝胶的凝胶性质影响时发现,低酰基结冷胶对钙离子更敏感,这也与本文研究结果一致。

2.2 应力松弛模式对复合酸性结冷胶凝胶特性的表征

用来描述食品体系松弛行为最常用的模型是 Maxwell 模型,但文献[21]认为食品体系很多时候表现出非线性粘弹性的特点,且因为食品体系成分复杂多变,因此 Maxwell 模型对于食品体系并不适用,食品体系的应力松弛行为可以用一个非常简单的归一化模型进行拟合,即

$$\frac{F_0 t}{F_0 - F(t)} = k_1 + k_2 t \quad (1)$$

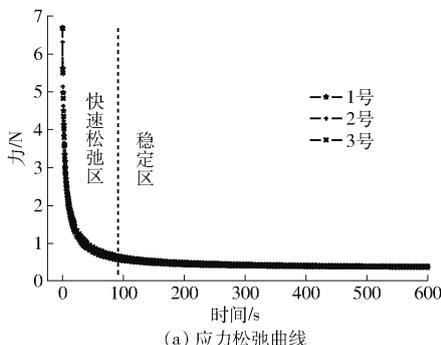
式中 F_0 ——应力松弛曲线中初始作用力, N

$F(t)$ —— t 时刻的作用力, N

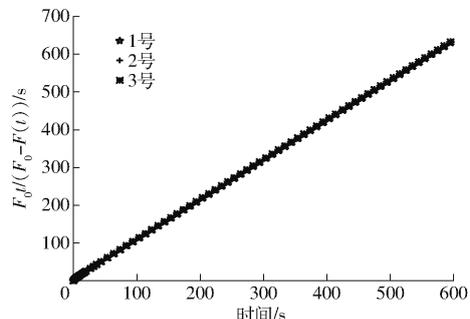
k_1 ——松弛单位作用力所需要的时间, s

k_2 ——松弛程度系数

松弛之后体系的平衡模量 E_A 计算公式为



(a) 应力松弛曲线



(b) Peleg模型拟合

图2 低酰基/高酰基结冷胶复合酸性凝胶典型的应力松弛曲线和 Peleg 模型拟合

Fig.2 Typical stress relaxation curves of L/H-GLG and stress relaxation data after conversion to linear form by graphing Peleg model

$$E_A = \frac{F_0}{A\varepsilon} \left(1 - \frac{1}{k_2} \right) \quad (2)$$

式中 A ——试样的横截面积, m^2

ε ——施加的应变

图 2a 给出了复合酸性凝胶典型的应力松弛曲线,可见,复合凝胶在受到外力作用并保持应变不变时,样品的应力会迅速达到一个最大值。随着保持时间的延长,初始时应力会快速降低,当时间超过某个临界值后,应力下降速率减慢,并逐渐趋于稳定,总体来说,复合酸性凝胶的应力松弛曲线可以分为两个区,一个为快速松弛区,另一个则为稳定区。复合酸性凝胶的应力不会松弛为零,说明其是一个典型的具有残余应力的体系。多次重复测试的测试曲线基本重合,且彼此之间偏差小于 5%,说明应力松弛数据可重复且可信。

根据复合酸性凝胶应力曲线的变化特点,利用 Peleg 模型对其应力松弛行为进行了拟合,图 2b 给出了拟合结果,显然,Peleg 模型可以很好地拟合复合酸性凝胶的应力松弛行为。

2.2.1 k_1 和 k_2

图 3 给出了复合酸性凝胶 k_1 与体系 pH 值以及 LA/HA 质量配比之间的关系曲线。复合酸性凝胶的 k_1 均随 LA/HA 质量配比的升高出现了先增大后减小的变化规律,样品基本都在 LA/HA 质量配比为 50:50 时出现最大值,说明此时凝胶松弛单位应力的时间越长,即凝胶更强。此外,还可发现, LA/HA 质量配比对复合酸性凝胶 k_1 也有较为明显的影

响,总地来说,体系内低酰基结冷胶含量越高, k_1 对 pH 值的敏感性越强,说明相对于高酰基结冷胶而言,低酰基结冷胶对 pH 值更为敏感。固定的 LA/HA 质量配比下,复合酸性凝胶基本都在 pH 值为 3 ~ 4 时获得了最大值,这可能是由于此时体系结构发展得较为完善。体系的 pH 值会影响到结冷胶分

子构象^[22],一方面 H^+ 会屏蔽结冷胶分子链上带负电的羧基,另一方面 pH 值还会影响低酰基结冷胶分子链上羧基的解离度。体系内酸含量越高,酸化速率越快,结冷胶分子链聚集越快,越不容易形成致密结构,当 pH 值为 3 ~ 4 时,体系内部分子链的聚集速度适中,结构致密。

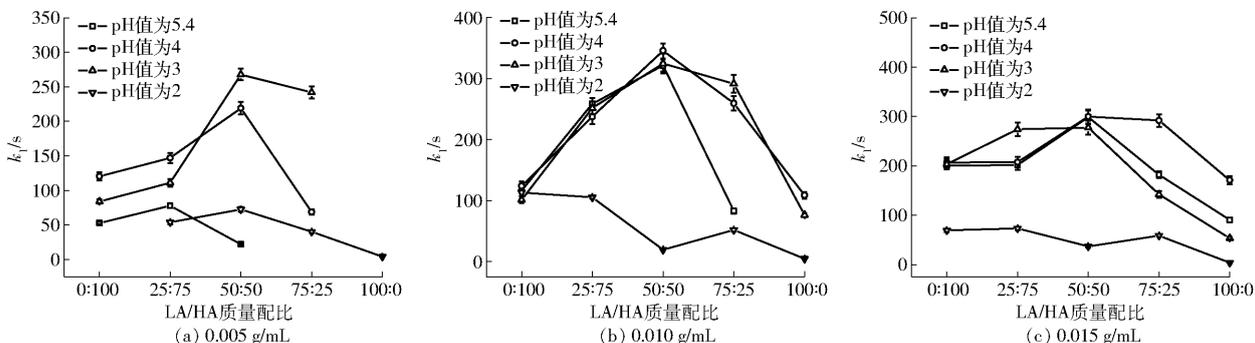


图 3 LA/HA 质量配比及 pH 值对复合酸性凝胶 k_1 的影响

Fig. 3 Effects of LA/HA weight ratio and pH value on k_1 of L/H-GLG

图 4 给出了复合酸性结冷胶凝胶 k_2 与 pH 值、LA/HA 质量配比的关系。 k_2 表示的是凝胶应力松弛的程度, k_2 越大,说明样品的弹性越大,纯液体 $k_2 = 1$,理想虎克固体 $k_2 \rightarrow \infty$ 。显然, k_2 与 k_1 的变化规律基本相似。在所研究的基体总浓度的范围内,当 pH 值为 2 时,复合凝胶的 k_2 最小,为 1.05 ~ 2.07,说明 pH 值为 2 时形成的复合凝胶是弱凝胶。这可能是由于此时体系的酸化速率过快,使得结冷胶分子链

聚集速率加快,造成凝胶内部的三维网络无法发展完善。文献[21]研究发现,玉米粒的 k_2 为 5.81,奶酪的 k_2 为 1.11,低甲氧基果胶的 k_2 为 1.21,豆子的 k_2 为 2.26。与 k_1 的变化特点类似,复合酸性凝胶 k_2 随着 LA/HA 质量配比的升高出现了先基本保持平稳然后降低的变化趋势,这是由高酰基结冷胶形成的凝胶弹性更大,而低酰基结冷胶形成的凝胶更脆造成的。这与文献[20]的研究结果一致。

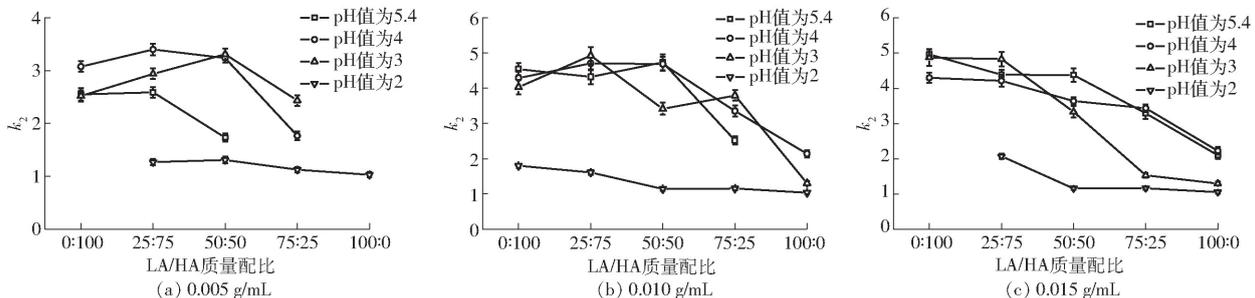


图 4 LA/HA 质量配比及 pH 值对复合酸性凝胶 k_2 的影响

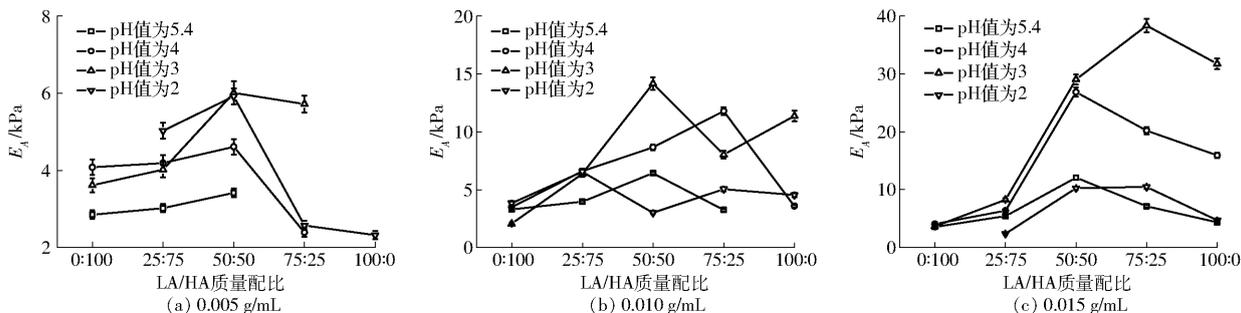
Fig. 4 Effects of LA/HA weight ratio and pH value on k_2 of L/H-GLG

2.2.2 平衡模量

如果材料是理想弹性体,可以一直维持施加在样品上的作用力,如果材料是纯粘性流体,则作用力会快速松弛掉。平衡模量(E_A)是一个与初始应力和弹性相关的物理量。对于多糖凝胶来说, E_A 与凝胶强度之间存在正相关性,即凝胶强度越大, E_A 越大。对于低酰基/高酰基结冷胶复合酸性凝胶而言, E_A 也是其凝胶网络强弱的体现,可用来表征凝胶的强弱。因为高酰基结冷胶形成的凝胶软而弹,无法用压缩法对其强度进行表征,故而利用 TPA 测定了凝胶的硬度。平衡模量 E_A 与硬度之间具有显著的正相关性(相关系数 0.948 2 ~ 0.956 4),凝胶强度

越大,平衡模量也越高,因此本研究利用 E_A 作为复合酸性凝胶凝胶强度的表征。

图 5 给出了 LA/HA 质量配比和 pH 值对复合酸性凝胶平衡模量的影响。显然,复合凝胶的 E_A 随着 LA/HA 质量配比的增大先升高后降低,基本都在 LA/HA 质量配比为 50:50 时取得最大值,说明此时凝胶的强度最大。文献[23]研究发现,低酰基和高酰基结冷胶混合时,会各自形成双螺旋结构,当低酰基结冷胶含量较低时,高酰基结冷胶形成了网络结构,而低酰基结冷胶分散在其中,但低酰基质量分数增大到 50% 时,低酰基结冷胶和高酰基结冷胶形成了互穿网络结构,此时强度最大。之后随着低酰

图5 LA/HA 质量配比及 pH 值对复合凝胶 E_A 的影响Fig. 5 Effects of LA/HA weight ratio and pH value on E_A of L/H-GLG

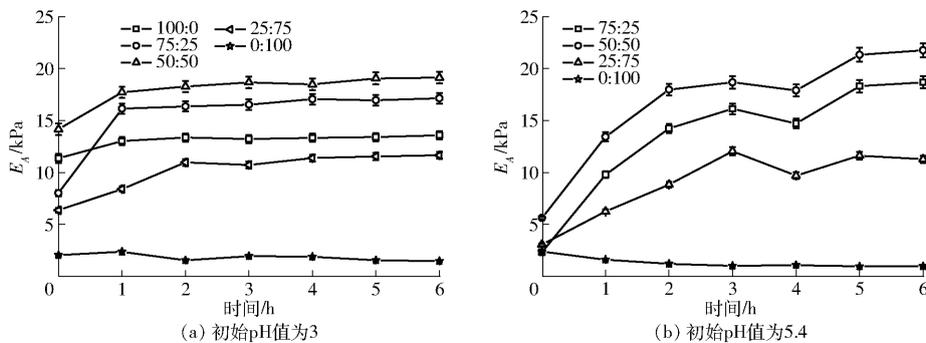
基结冷胶含量的进一步增大,高酰基结冷胶则作为分散相存在于低酰基结冷胶形成的网络结构中,平衡模量会降低。文献[24]研究发现,当 HA 质量分数在 30% ~ 60% 之间时,LA 和 HA 会形成互穿网络结构,使得本体模量最大,这也与本研究结果一致。

pH 值对复合酸性凝胶 E_A 也有影响,基本所有的复合酸性凝胶都在 pH 值为 3 时平衡模量最大,可能是因为此时分子量聚集速率较为合适,形成的凝胶结构较为致密所致。结冷胶总浓度越大,单位体积内高分子链越多,凝胶的平衡模量也越高。

2.3 酸液浸泡对复合酸性凝胶的凝胶特性的影响

为了模拟复合凝胶进入胃部之后结构的变化,考察了复合酸性凝胶在 pH 值为 2 的酸液中凝胶性质的演变,图 6 给出了酸液浸泡对不同初始 pH 值的复合酸性凝胶 E_A 的影响。显然,随着浸泡时间的延长,复合酸性凝胶的 E_A 也出现了先增大后稳定的变化特性,随着复合凝胶内部高酰基结冷胶含量的增多,酸液浸泡时间对复合酸性凝胶 E_A 影响越来越

小,这也说明了高酰基结冷胶对 pH 值改变不敏感。由图 6a 可见,初始 pH 值 3 的复合酸性凝胶在 pH 值 2 的酸液中浸泡 6 h 后,LA/HA 质量配比为 100:0、75:25、50:50、25:75 和 0:100 凝胶的 E_A 从初始的 11.36、8.02、14.16、6.36、2.05 kPa 分别变为 13.58、17.14、19.13、11.65、1.47 kPa。由图 6b 可以看出,初始 pH 值为 5.4 的复合凝胶在 pH 值为 2 的酸液中浸泡 6 h 后,LA/HA 质量配比为 75:25、50:50、25:75 和 0:100 的凝胶 E_A 则从初始的 3.24、6.42、3.95、3.29 kPa 变为 19.05、22.03、11.88、1.93 kPa。显然,复合凝胶的初始 pH 值与浸泡溶液的 pH 值相差越大,酸液浸泡的影响越明显,这是因为 H^+ 能进一步促进分子链间的聚集,增强凝胶的网络结构,使凝胶强度增强。当复合酸性凝胶与外界环境的 pH 值相差越大, H^+ 的迁移越容易,影响也就越大,这也说明了复合酸性凝胶的结构不仅可以通过制备条件进行控制,还可以通过环境的 pH 值进行调控。

图6 酸液浸泡对复合酸性凝胶 E_A 的影响Fig. 6 E_A of L/H-GLG as a function of length of exposure to acidic environment

3 结论

(1) 低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的凝胶特性可用应力松弛参数进行表征,Peleg 模型可以对复合酸性凝胶的应力松弛行为进行拟合。

(2) LA/HA 质量对比对复合凝胶应力松弛行为影响显著,随 LA/HA 质量配比的增加, k_1 表现出先

增大、后减小的变化规律,当 LA/HA 质量配比为 50:50 时获得最大值。相对于高酰基结冷胶,低酰基结冷胶对酸更为敏感。

(3) 平衡模量 E_A 可用来表征复合酸性凝胶的凝胶强度。随着 LA/HA 质量配比的增大,复合酸性凝胶的 E_A 先增大、后减小,在 LA/HA 质量配比为 50:50 时取得最大值,说明此时凝胶的强度最大,

LA 和 HA 形成了互穿网络结构。所有的复合凝胶都在 pH 值为 3 时平衡模量最大。结冷胶总浓度越高,复合酸性凝胶的平衡模量也越大。

(4)低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的结构可以通过制备条件和环境 pH 值进行调控。

参 考 文 献

- [1] AMEYE H, SWINNEN J. Obesity, income and gender: the changing global relationship [J]. *Global Food Security*, 2019, 23: 267–281.
- [2] DE LORENZO A, ROMANO L, RENZO L D. Obesity: a preventable, treatable, but relapsing disease [J]. *Nutrition*, 2019, 71: 110615.
- [3] LEE J Y, LEE Y, KIM H, et al. Trends in obesity prevalence by occupation based on Korean National Health and Nutrition Examination Survey from 1998 to 2015 [J]. *Safety and Health at Work*, 2020, 11(1): 97–102.
- [4] HAEBICH S, MARK P, KHAN R J K, et al. The influence of obesity on hip pain, function, and satisfaction 10 years following total hip arthroplasty [J]. *The Journal of Arthroplasty*, 2020, 35(3): 818–823.
- [5] LEAN M E J, LESLIE W S, BARNES A C, et al. Primary care-led weight management for remission of type 2 diabetes (DiRECT): an open-label, cluster-randomised trial [J]. *The Lancet*, 2018, 391: 541–551.
- [6] 孙健, 牛天娇, 常圆圆, 等. 琼脂-牛乳蛋白酸凝胶微流变特征研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(2): 334–338. SUN Jian, NIU Tianjiao, CHANG Yuanyuan, et al. Microrheological characteristics of agar-milk protein acid-induced gels[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(2): 334–338. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20180243&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.02.043. (in Chinese)
- [7] 李杨, 王迪琼, 齐宝坤, 等. 超声处理对大豆亲脂蛋白结构及溶解性的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2020, 51(2): 357–362, 373. LI Yang, WANG Diqiong, QI Baokun, et al. Effect of ultrasonic treatment on structure and solubility of soybean lipophilic protein[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(2): 357–362, 373. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2002039&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2020.02.039. (in Chinese)
- [8] NORTON I T, FRITH W J, ABLETT S. Fluid gels, mixed fluid gels and satiety [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20: 229–239.
- [9] ZHAO X, WANG Z. A pH-sensitive microemulsion-filled gellan gum hydrogel encapsulated apigenin: characterization and in vitro release kinetics [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 178: 245–252.
- [10] AADIL K R, NATHANI A, SHARMA C S, et al. Investigation of poly(vinyl) alcohol-gellan gum based nanofiber as scaffolds for tissue engineering applications [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, 54: 101276.
- [11] GEMMA L, MARCO C, SIMONE P, et al. Enriched gellan gum hydrogel as visco-supplement [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 227: 115347.
- [12] RICHA R, CHOUDHURY A R. Synthesis of a novel gellan-pullulan nanogel and its application in adsorption of cationic dye from aqueous medium [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 227: 115291.
- [13] MORRIS E R, NISHINARI K, RINAUDO M. Gelation of gellan—a review [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(2): 373–411.
- [14] XU X, FANG S, LI Y, et al. Effects of low acyl and high acyl gellan gum on the thermal stability of purple sweet potato anthocyanins in the presence of ascorbic acid [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 86: 116–123.
- [15] TONG K F, XIAO G P, CHENG W F, et al. Large amplitude oscillatory shear behavior and gelation procedure of high and low acyl gellan gum in aqueous solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 397–405.
- [16] BULDO P, BENFELDT C, CAREY J P, et al. Interactions of milk proteins with low and high acyl gellan: effect on microstructure and textural properties of acidified milk [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 225–231.
- [17] ZHAO W, FANG Y, ZHANG Q A, et al. Correlation analysis between chemical or texture attributes and stress relaxation properties of ‘Fuji’ apple [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2017, 129: 45–51.
- [18] 郭文斌, 王春光, 刘百顺. 马铃薯应力松弛特性[J]. *农业机械学报*, 2008, 39(2): 205–207. GUO Wenbin, WANG Chunguang, LIU Baishun. Stress relaxation of potato [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2008, 39(2): 205–207. (in Chinese)
- [19] 廖娜, 陈龙健, 黄光群, 等. 玉米秸秆木质纤维含量与应力松弛特性关联度研究[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(12): 127–132. LIAO Na, CHEN Longjian, HUANG Guangqun, et al. Grey relation analysis of lignocellulose content and compression stress relaxation of corn stalk [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(12): 127–132. (in Chinese)
- [20] HUANG Y, TANG J, SWANSON B G, et al. Effect of calcium concentration on textural properties of high and low acyl mixed gellan gels [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54: 517–522.
- [21] PELEG M, NORMAND M D. Comparison of two methods for stress relaxation data presentation of solid foods [J]. *Rheologica Acta*, 1983, 22: 108–113.
- [22] PICONE C S F, DA CUNHA R L. Interactions between milk proteins and gellan gum in acidified gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 502–511.
- [23] MATSUKAWA S, WATANABE T. Gelation mechanism and network structure of mixed solution of low- and high-acyl gellan studied by dynamic viscoelasticity, CD and NMR measurements [J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21: 1355–1361.
- [24] BRADBEER J F, HANCOCKS R, SPYROPOULOS F, et al. Self-structuring foods based on acid-sensitive low and high acyl mixed gellan systems to impact on satiety [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 522–530.