DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260320002
引用格式: 钟天赐, 闭祖莲, 傅海萍, 等. 不同直链淀粉含量的玉米淀粉对魔芋凝胶冻融稳定性的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 132–140.
Zhong Tianci, Bi Zulian, Fu Haiping, et al. Effects of corn starches with different amylose content on freeze-thaw stability of konjac gels [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 132–140. (in Chinese with English abstract).

不同直链淀粉含量的玉米淀粉对魔芋凝胶冻融稳定性的影响

钟天赐[1,2], 闭祖莲[1,2], 傅海萍[1,2], 张佳丽[1,2], 马子艳[1,2], 林 莹[1,2*]
(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004; 2. 广西高校特色农产品精深加工与安全控制重点实验室, 南宁 530004)

摘 要: 目的 系统评估不同直链淀粉含量的玉米淀粉(普通、高直链和蜡质)对魔芋凝胶冻融稳定性的影响。**方法** 对样品进行质构特性、析水率及持水率测定, 结合低场核磁共振技术解析水分分布特征, 并开展微观结构与结晶结构分析, 揭示复合凝胶的结构-水分-性能关系。**结果** 添加玉米淀粉后均可改善魔芋凝胶冻融稳定性, 其中 5%蜡质玉米淀粉体系表现最佳, 5 次冻融后析水率仅为 5.58%, 持水率仍保持 89.94%, 体系中截留水比例维持在 96.40%, 自由水比例低于 1.20%, 且硬度与咀嚼性变化幅度最小。扫描电子显微镜结果显示蜡质玉米淀粉体系冻融前后仍保持连续均一的多孔网络结构, 仅发生轻微孔隙扩大; 结晶结构结果表明其结晶度变化最小, 低温回生受到明显抑制; 外观保持完好, 色泽明亮。**结论** 蜡质玉米淀粉中高度支化的支链淀粉结构能够限制分子链规整排列与重结晶, 同时其分子上大量羟基可与魔芋及水分子形成氢键作用, 维持稳定水化状态并降低水分迁移自由度, 从而有效抑制冻融诱导的水分迁移、相分离及结构破坏, 显著提高了魔芋凝胶的冻融稳定性。

关键词: 魔芋凝胶; 冻融稳定性; 蜡质玉米淀粉; 水分分布
中图分类号: TS231 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0132–09

Effects of corn starches with different amylose content on freeze-thaw stability of konjac gels

ZHONG Tian-Ci[1,2], BI Zu-Lian[1,2], FU Hai-Ping[1,2], ZHANG Jia-Li[1,2], MA Zi-Yan[1,2], LIN Ying[1,2*]
(1. *College of Light Industry and Food Engineering*, *Guangxi University*, *Nanning* 530004, *China*; 2. *Key Laboratory of Deep Processing and Safety Control for Specialty Agricultural Products in Guangxi Universities*, *Nanning* 530004, *China*)

ABSTRACT: Objective To systematically investigate the effects of corn starches with different amylose content, including normal corn starch, high-amylose corn starch and waxy corn starch, on the freeze-thaw stability of konjac gels. **Methods** The texture characteristics, water separation rate and water retention rate of the samples were determined. The water distribution characteristics were analyzed in combination with low-field nuclear magnetic resonance technology, and the microstructure and crystalline structure analyses were carried out to reveal the

收稿日期: 2026-03-20
基金项目: 广西农业科技创新联盟“农产品精深加工产业科技先锋队”项目(桂农科盟 202515)
第一作者: 钟天赐(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品加工。E-mail: 3608097294@qq.com
***通信作者:** 林莹(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为农产品精深加工。E-mail: linying@gxu.edu.cn

structure-water-performance relationship of the composite gel. **Results** The addition of corn starch could all improve the freeze-thaw stability of konjac gel. Among them, the 5% waxy corn starch system performed the best. After 5 freeze-thaw cycles, the water separation rate was only 5.58%, the water retention rate remained at 89.94%, the proportion of retained water in the system was maintained at 96.40%, and the proportion of free water was less than 1.20%. Moreover, the variation range of hardness and chewiness was the smallest. The results of scanning electron microscopy showed that the waxy corn starch system still maintained a continuous and uniform porous network structure before and after freeze-thaw, with only slight pore expansion. The results of the crystalline structure showed that its crystallinity changed the least, and the low-temperature regeneration was significantly inhibited. The appearance remained intact and the color was bright. **Conclusion** The highly branched amylopectin structure in waxy corn starch can restrict the regular arrangement of recrystallization and molecular chains. Meanwhile, the abundant hydroxyl groups on its molecules can form hydrogen bonds with konjac and water molecules, maintaining a stable hydration state and reducing the freedom of water migration. This effectively inhibits water migration, phase separation and structural damage induced by freeze-thaw cycles, significantly improving the freeze-thaw stability of konjac gel.

KEY WORDS: konjac gel; freeze-thaw stability; waxy corn starch; water distribution

0　引　言

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)是一种来源于魔芋块茎的天然高分子多糖, 具有分子量大、亲水性强和链结构柔顺等特点[1]。

KGM 独特的凝胶性能使得魔芋凝胶材料的应用具有很大的研究潜力, 但由于其网络结构主要依赖氢键和分子链缠结维持, 在冷冻贮藏过程中易受到冰晶形成与水分迁移的影响, 导致凝胶网络破坏、析水增加及质构劣变等问题, 严重限制了其在冷冻食品中的应用[2]。因此, 提高魔芋凝胶的冻融稳定性已成为当前凝胶食品领域的重要研究方向。目前, 已经对淀粉和魔芋葡甘聚糖进行了多项研究, 以改善其结构特性。纯魔芋凝胶在反复冻融过程中出现明显析水和结构劣化, 添加玉米淀粉或木薯淀粉后, 魔芋凝胶的硬度、弹性以及持水能力等得到改善[3], 这说明单一魔芋凝胶自身对冰晶形成与低温应力的抵抗能力较弱, 冻融过程中容易发生水分迁移和网络破坏, 因此其本身冻融稳定性较差。研究发现, KGM 通过氢键与淀粉相互作用, 表现出显著的协同作用, 使凝胶结构稳定、脱水收缩情况得以改善[4]。

淀粉的直链淀粉含量是影响淀粉的理化性质与功能特性的重要因素, 也是影响淀粉与魔芋相互作用的重要因素[5]。田宸等[6]探究冻融处理不同来源淀粉对魔芋凝胶的影响, 研究表明不同来源淀粉间直链淀粉含量、糊化特性以及淀粉凝胶的流变特性存在差异, 添加不同来源淀粉均可以改善冷冻复合凝胶的凝胶品质, 降低凝胶硬度的同时提高弹性。同时齐慧等[7]研究了通过冷冻制备不同淀粉与魔芋葡聚糖的复合凝胶, 他们虽然指出不同淀粉在直链淀粉含量、糊化特性及流变行为方面存在差异, 但研究重点仍停留在不同原料间的综合性能比较, 未进一步明确直链淀粉含量变化与凝胶冻融稳定性之间的内在关联机制。孙颖等[8]从晶型角度研究了不同淀粉对魔芋冷冻凝胶品质的影响, 但淀粉晶型本质上仍与其直链淀粉含量密切相关, 仅从晶型角度分析仍难以进一步厘清直链淀粉含量在冻融过程中对凝胶网络重构、水分分布及回生行为的主导作用。同时直链淀粉含量会影响淀粉凝胶的老化回升、持水性、质构特性和冻融稳定性等[9]。直链淀粉含量是影响淀粉冻融稳定性的重要因素, 研究表明淀粉中直链淀粉含量高时凝胶的脱水收缩程度大, 冻融稳定性越差, 这归因于直链淀粉的长直链结构易聚集和迁移率高[10]。

本研究以不同直链淀粉含量(普通、高直链及蜡质)玉米淀粉为变量, 系统研究其对魔芋凝胶冻融稳定性的影响机制, 旨在揭示淀粉分子结构差异在冻融过程中的调控作用, 结合低场核磁共振、质构分析、微观结构表征及结晶行为分析等多种手段, 通过多次冻融循环试验, 系统测定其析水率、持水率及质构特性变化, 并利用低场核磁分析水分迁移与分布状态, 结合微观结构观察及结晶行为分析揭示网络结构演变规律。以期为提升魔芋凝胶冻融稳定性提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

普通玉米淀粉(normal corn starch, NS, 直链淀粉含量 30.21%)、蜡质玉米淀粉(waxy corn starch, WS, 直链淀粉含量 1.34%)、高直链玉米淀粉(high-amylose corn starch, HS, 直链淀粉含量 71.24%)(纯度≥98%, 上海麦克林生化科技股份有限公司); KJ-30 纯化魔芋粉(葡甘露聚糖含量 71.2%)(食品级, 湖北强森魔芋科技有限公司); 木薯淀粉(纯度≥98%, 上海源叶生物科技有限公司); 碳酸钠(分析

纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 柠檬酸(食品级, 晟发生物科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

TLE204E/02 万分之一分析天平(梅特勒托利多仪器有限公司); TA-XT.Plus 质构仪(上海瑞玢智能科技有限公司); HH-S6 数显恒温水浴锅(江苏金怡仪器科技有限公司); TDL-5-A 台式高速离心机(上海安亭科学仪器厂); MR1510100045 低场核磁共振波谱仪(上海纽迈电子科技有限公司); F16502 扫描电子显微镜(荷兰 Phenom 公司); D8Discover X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 冷冻样品制备

(1)冷冻纯魔芋凝胶样品制备

称取一定量的纯化魔芋粉, 溶于 100 mL 0.35 wt%碳酸钠溶液(魔芋粉终浓度为 5%, *m*:*V*), 充分搅拌后倒入球形模具中, 平衡 1 h 后 90 ℃水浴 1 h, 冷却至室温后用 0.5% (*m*:*V*)柠檬酸浸泡 1 h 后分组编号, 放入–20 ℃冰箱冷冻 18 h, 室温解冻 2 h, 为一次冻融循环, 分别制备 0、1、3、5 次冻融魔芋凝胶样品。

(2)冷冻复合凝胶样品制备

称取一定量的纯化魔芋粉和不同直链淀粉含量玉米淀粉, 溶于 100 mL 0.35 wt%碳酸钠溶液[经预实验后确定魔芋粉终浓度为 5% (*m*:*V*); 普通、高直链、蜡质玉米淀粉终浓度分别为 1%、3%、5%, *m*:*V*], 充分搅拌后倒入球形模具中, 平衡 1 h 后 90 ℃水浴 1 h, 用 0.5% (*m*:*V*)柠檬酸浸泡 1 h 后分组编号, 放入–20 ℃冰箱冷冻 18 h, 室温解冻 2 h, 为一次冻融循环, 分别制备 0、1、3、5 次冻融魔芋复合凝胶样品。

1.3.2 质构测定

利用质构仪全质构分析模式, 选择圆柱形探头, 设置感应量程 100 N、形变量 40%、回升高度 25 mm, 初始力 0.1 N、检测速度 60 mm/min, 每个试样进行 3 次平行试验。

1.3.3 析水率和持水率的测定

(1)析水率的测定

参考吴岑琳等[11]做修改。称取冷却后凝胶质量, 解冻后滤纸擦去样品表面水分后称重。析水率计算如公式(1):

$$析水率/\%=(A-B)/A\times100\% \quad (1)$$

式中: A 表示加热后获得的凝胶质量, g; B 表示解冻后用滤纸轻轻擦拭掉表面上的水分后的凝胶质量, g。

(2)持水率的测定

样品解冻后称量, 将其放入离心机 8000 r/min 10 min, 去掉析出的水分后称重剩余样品质量。持水率(water holding capacity, WHC)计算如公式(2):

$$WHC/\%=C/A\times100\% \quad (2)$$

式中: C 表示经离心去掉析出的水分后, 称取的剩余样品的质量, g。

1.3.4 凝胶强度测定

将凝胶样品取出, 沥干表面后, 采用质构仪剪切模式进行测试。选用 P/5 型探头, 设定测试速度为 1 mm/s, 测试前后速度均为 1 mm/s, 触发力 5 *g*, 压缩形变 60%, 两次压缩间隔时间 3 s。每个试样进行 3 次平行试验

1.3.5 低场核磁水分分布测定

将复合凝胶利用保鲜膜包裹移至核磁管底部, 采用多脉冲回波序列(carr-purcell-meiboom-gill, CPMG)测定质子信号。具体实验参数如下: 利用快速反转恢复序列(quick fast inversion recovery, Q-FIR)找到合适重复间隔, 利用快速 CPMG 序列测试。所得数据用仪器自带软件进行反演, 得到自由水的弛豫时间分布。每个试样进行 3 次平行试验。

1.3.6 扫描电子显微镜微观结构测定

将凝胶样品在–20 ℃预冷冻后放入在真空度 20~30 Pa 条件下进行冷冻干燥 48 h, 将所得样品切成薄片(5.0 mm×5.0 mm×1.0 mm), 沾到导电胶上, 氮吹去掉多余的粉末后, 用离子喷射仪镀上导电膜, 用扫描电子显微镜观察样品横截面形貌并拍照。

1.3.7 X-射线衍射晶体结构的测定

将凝胶样品在–20 ℃预冷冻 24 h 后真空冷冻干燥 48 h, 粉碎, 过 100 目筛。用 X-射线衍射仪进行测定, 扫描范围为 5°~45°, 扫描速度为 5°/min, 通过 MDI Jade 6.0 软件计算相对结晶度。样品相对结晶度的计算如公式(3):

$$相对结晶度=A_c/(A_c+A_a)\times100 \quad (3)$$

式中: A_a 表示非结晶峰面积; A_c 表示结晶峰面积。

1.3.8 感官评价

参考杨佳[12]做修改, 选取感官人员共计 10 人, 男女比例为 1:1, 年龄在 20~30 岁之间。所有评定人员需对前处理后的样品进行感官评价。每项样品的最终得分为各评价项目评分之和, 并以 10 位评定人员评分的平均值进行数据分析。为避免个人嗜好等因素对评价结果产生偏倚, 所有样品均进行随机编号。依据表 1 中的评分方法与标准对凝胶的各项指标进行评价。

表 1 感官评价表

Table 1 Sensory evaluation sheet

评定项目	分值/分	评分细则/分
色泽	15	黄色透明, 色泽均匀(11~15)
		较黄较透明, 色泽较均匀(6~10)
		发白不透明, 色泽差(0~5)
外观	15	形态饱满, 表面光滑(11~15)
		形态较完整, 表面较平整(6~10)
		形态塌陷, 表面粗糙(0~5)
质地	20	质地紧实有弹性(15~20)
		质地适中, 弹性一般(8~14)
		质地松散, 无弹性(0~7)
析水状况	50	无明显水分析出(40~50)
		水分轻微析出(20~39)
		有明显水分析出(0~19)

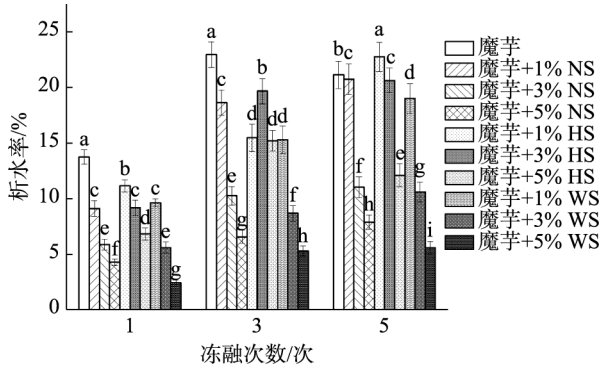
1.4　数据处理

对所有数据进行 3 次重复测定。运用 SPSS 22.0 软件进行显著差异分析, 显著差异水平取 $P<0.05$。采用 Origin 2024 软件对所得数据进行绘图。

2　结果与分析

2.1　玉米淀粉对魔芋凝胶的冻融析水率和持水率的影响

为系统评价不同淀粉体系对魔芋凝胶冻融稳定性的影响, 测定了各样品在不同冻融次数下的析水率和持水率变化情况。析水率反映凝胶网络在冻融作用下对水分的保持能力, 而持水率则表征体系内部水分稳定性, 两者可综合表征凝胶结构在反复冻融过程中的完整性, 结果如图 1~2 所示。



注: 不同小写字母表示同一冻融次数不同浓度玉米淀粉有显著性差异($P<0.05$), 图 2~3 同。

图 1　不同冻融次数下添加不同浓度玉米淀粉对魔芋凝胶析水率的影响

Fig.1　Effects of different concentrations of corn starch on the syneresis ratio of konjac gel under different freeze-thaw cycles

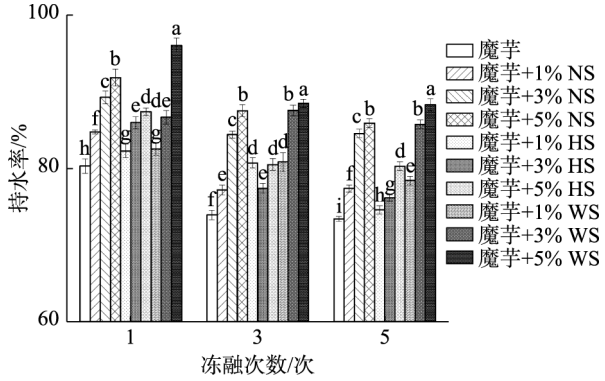


图 2　不同冻融次数下添加不同浓度玉米淀粉对魔芋凝胶持水率的影响

Fig.2　Effects of different concentrations of corn starch on the water holding ratio of konjac gel under different freeze-thaw cycles

如图 1~2 所示, 随冻融次数增加, 各样品析水率升高、持水率下降, 表明冻融循环普遍削弱凝胶网络稳定性。纯魔芋在 5 次冻融后析水率升至 21.11%, 持水率降至 73.43%, 冻融劣化最为显著($P<0.05$)。引入玉米淀粉可有效缓解该趋势, 其中 NS 在 5%添加量下使析水率降至 7.88%, 持水率提高至 85.93%。HS 体系多次冻融后析水率下降幅度相对较小, 部分浓度甚至出现析水率回升现象, 高直链淀粉因直链分子易在冻融过程中发生回生重排并形成致密聚集结构, 导致网络收缩及水分排出, 从而削弱体系持水能力[13], 而 WS 表现最优, 5%添加量样品在 5 次冻融后析水率仅为 5.58%, 持水率仍达 89.94%。

WS 几乎全部由支链淀粉组成, 分子结构支化程度高, 空间位阻较大, 不易发生低温回生与结晶重排, 因此能够维持较稳定的水化状态。大量支链结构还能增强体系对水分的包埋与束缚能力, 使更多水分存在于凝胶网络内部, 减少冻结过程中自由水形成[14]。结果表明, 淀粉对魔芋凝胶冻融稳定性的改善具有明显的浓度依赖性, 综合冻融稳定性和实际应用可行性, 选取 5%添加量用于后续实验研究。

2.2　玉米淀粉对魔芋凝胶冻融质构特性的影响

通过质构特性测定可系统揭示不同直链淀粉含量玉米淀粉对魔芋凝胶冻融行为的调控作用。结果如表 2 所示。

表 2　不同直链淀粉含量的玉米淀粉-魔芋复合凝胶随冻融次数改变的质构特性结果

Table 2　Textural properties results of corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content under different freeze-thaw cycles

组别	冻融次数/次	硬度/N	弹性/mm	咀嚼性/mJ
魔芋	0	1.65±0.52^{c}	2.85±0.38^{ab}	4.50±0.50^{c}
	1	2.93±0.25^{b}	3.04±0.36^{a}	5.77±0.59^{b}
	3	3.80±0.15^{a}	3.17±0.21^{a}	8.09±0.75^{a}
	5	2.04±0.15^{c}	2.38±0.47^{b}	3.18±0.46^{d}
魔芋+5% NS	0	1.75±0.55^{c}	2.90±0.35^{b}	4.70±0.28^{c}
	1	3.30±0.28^{a}	3.46±0.40^{a}	7.39±0.31^{a}
	3	3.41±0.20^{a}	3.15±0.20^{ab}	6.46±0.40^{b}
	5	2.68±0.22^{b}	2.86±0.35^{b}	4.67±0.41^{c}
魔芋+5% HS	0	1.94±0.14^{d}	2.95±0.23^{b}	4.75±0.12^{d}
	1	3.36±0.20^{c}	3.49±0.41^{a}	7.69±0.20^{c}
	3	5.52±0.15^{a}	3.32±0.31^{a}	12.24±0.15^{a}
	5	4.58±0.10^{b}	3.05±0.35^{ab}	10.74±0.20^{b}
魔芋+5% WS	0	1.58±0.23^{c}	2.78±0.32^{bc}	4.35±0.51^{c}
	1	1.89±0.13^{bc}	3.42±0.23^{a}	5.09±0.35^{b}
	3	2.70±0.43^{a}	3.08±0.42^{ab}	6.24±0.36^{a}
	5	2.02±0.23^{b}	2.49±0.32^{c}	3.36±0.52^{d}

注: 同列不同小写字母表示添加同一浓度玉米淀粉不同冻融次数有显著性差异($P<0.05$), 下同。

由表 2 可知, 纯魔芋凝胶在冻融初期硬度由 1.65 N 升至 3.80 N (3 次冻融), 随后在 5 次冻融后降至 2.04 N, 咀嚼性由 8.09 mJ 降至 3.18 mJ, 表明初次冻融可使网络结构致

密，而反复冻融则引发结构破坏，其原因可能与冰晶反复生成–融化导致的网络断裂及水分迁移有关[15]。添加 5%NS 后，凝胶硬度和咀嚼性整体提高，但仍随冻融次数增加而下降，说明 NS 对网络结构具有一定增强作用[16]。HS 体系在冻融过程中表现出最高硬度和咀嚼性(3 次冻融时分别为 5.52 N 和 12.24 mJ)，反映其显著增强了凝胶性质(P<0.05)，由于高直链淀粉在冻融过程中易发生分子链重排和回生，促进形成更加致密且规整的聚集结构，从而显著增强凝胶刚性。相比之下，WS 体系质构水平适中且变化幅度最小(硬度 1.58~2.70 N，咀嚼性 3.36~6.24 mJ)，由于 WS 主要由支链淀粉组成，分子结构难以发生大规模有序重排，因此冻融过程中不易形成高度结晶化区域，能够维持较柔韧的凝胶网络。支链淀粉分子呈树枝状结构，链段柔顺性较高，可与魔芋分子通过氢键形成交联缠绕，构建更加柔韧的三维网络[17]。当冻结过程中冰晶生成并产生体积膨胀时，这种柔性网络能够通过分子链移动、伸展及局部重排来分散应力，而不是像高直链体系那样因结构刚性过强而发生局部断裂。因此，WS 体系能够减轻冰晶机械损伤，维持网络连续性，从而在多次冻融后仍保持较稳定的弹性与较低硬化程度。

2.3 玉米淀粉对魔芋凝胶冻融凝胶强度的影响

为表征不同冻融次数及淀粉类型对魔芋凝胶网络结构稳定性的影响，采用质构分析仪对样品进行剪切测试以测定其凝胶强度，其变化规律如图 3 所示。

结果表明，HS 复合体系在冻融初期(1~3 次)凝胶强度显著高于纯魔芋及其他淀粉体系，表现出较强的结构刚性；其原因可能在于高直链淀粉分子链较长、易取向并发生回生结晶，可与魔芋通过氢键和分子缠结形成致密的网络[18]。然而，随着冻融次数增加，该体系凝胶强度明显下降，说明其富含结晶区的结构在反复的冰晶生成与解冻下发生断裂[19]。而蜡质玉米淀粉复合体系凝胶强度整体较低但变化幅度最小，这与质构数据相吻合。

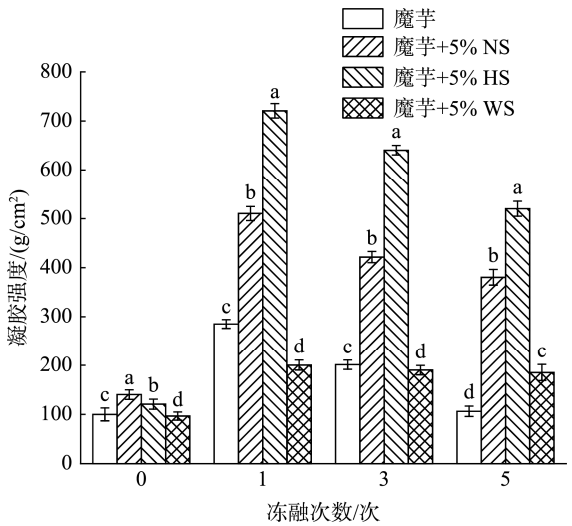
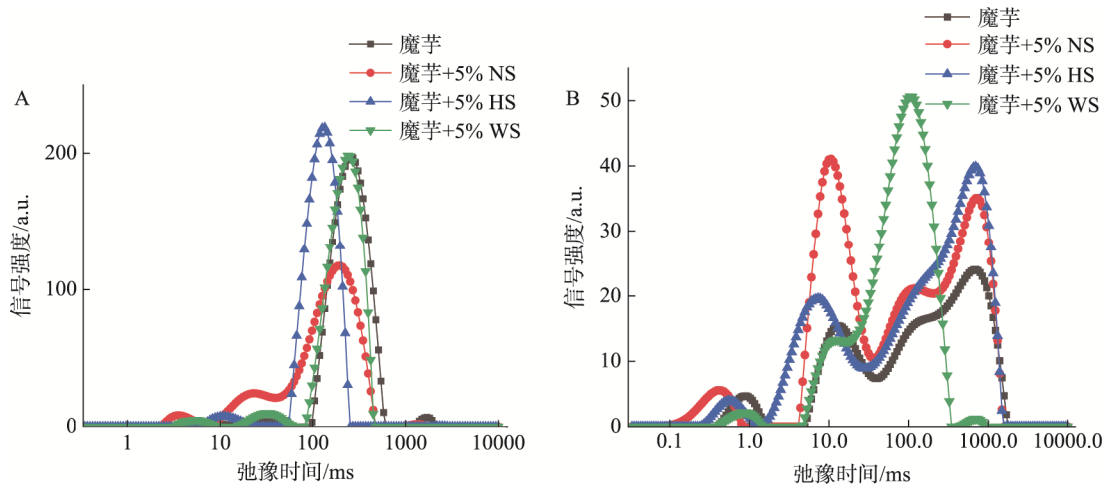


图 3 不同直链淀粉含量的玉米淀粉-魔芋复合凝胶随冻融次数改变的凝胶强度结果

Fig.3 Gel strength results of corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content under different freeze-thaw cycles

2.4 玉米淀粉对魔芋凝胶冻融水分分布的影响

为进一步分析冻融过程中水分在凝胶网络中的分布状态及迁移行为，采用低场核磁共振技术测定了样品的 T_2 弛豫时间。不同 T_2 弛豫组分对应于水分在凝胶体系中的结合状态差异，其峰位及峰面积比例的变化可用于表征冻融处理对凝胶结构及持水能力的影响[11]，结果如图 4、表 3 所示。



注：A. 凝胶冻融 0 次水分分布图；B. 凝胶冻融 5 次水分分布图，图 6 同。

图 4 魔芋-玉米淀粉复合凝胶水分分布弛豫时间图

Fig.4 Relaxation time distribution of water in konjac-corn starch composite gels

表 3　不同直链淀粉含量玉米淀粉-魔芋复合凝胶随冻融次数改变的水分分布比例结果

Table 3　Proportions results of water distribution in corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content under different freeze-thaw cycles

组别	冻融次数	水分含量/%			
		P_{21}	P_{22}	P_{23}	P_{24}
魔芋	0	0.88±0.04^b	1.28±0.04^b	96.43±0.65^a	1.09±0.04^b
	5	7.57±0.31^a	31.53±1.19^a	18.90±0.66^b	41.20±1.71^a
魔芋+5% NS	0	2.78±0.14^b	14.00±0.60^b	82.50±1.87^a	0.30±0.02^b
	5	4.47±0.25^a	22.67±1.06^a	58.90±1.60^b	13.45±0.92^a
魔芋+5% HS	0	-	3.10±0.15^b	96.90±1.10^a	-
	5	2.90±0.14^a	27.17±1.35^a	34.90±1.70^b	35.03±1.75^a
魔芋+5% WS	0	1.80±0.09^b	3.60±0.18^a	94.60±1.13^a	-
	5	2.40±0.16^a	-	96.40±1.51^a	1.20±0.06^a

注: -表示无此项; P_{21}和P_{22}表示结合水含量占比; P_{23}表示截留水含量占比; P_{24}表示自由水含量占比。

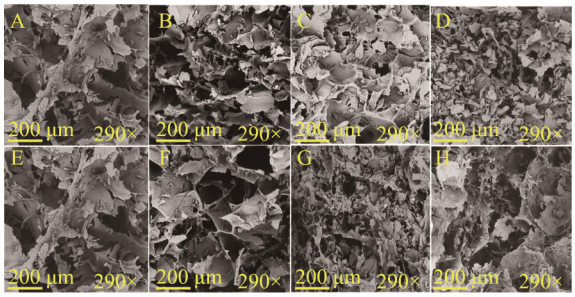
T_{21}为 0.1~9.0 ms, T_{22}为 9.0~90.0 ms, T_{21}和T_{22}峰代表与大分子紧密结合的结合水, T_{23}为 90.0~800.0 ms 表示截留在凝胶网络结构中难以流动的水, 也称为截留水, T_{24}为 800.0~10000.0 ms 表示高流动性的自由水[20]。由图 4 可知, 随着冻融 5 次后, T_2弛豫时间整体延长, 且自由水比例明显提高, 表明水分由受限状态向更高流动性状态重新分布, 而不同直链淀粉含量玉米淀粉对该转变具有明显调控作用, 其中 WS 对水分迁移的抑制效果最为明显, HS 体系则表现出较低的冻融稳定性。

由表 3 可知, 冻融过程显著改变魔芋凝胶体系的水分分布状态。纯魔芋凝胶在未冻融时以截留水为主, 但经 5 次冻融后截留水比例骤降至 18.90%, 自由水显著增加至 41.20%, 表明凝胶网络严重破坏, 水分约束能力显著下降[21]。添加 NS 后, 冻融诱导的水分迁移得到一定抑制, 5 次冻融后仍保留 58.90%的截留水, 自由水比例降至 13.45%。HS 体系在冻融后出现明显的水分重新分布, 截留水降至 34.90%, 自由水升至 35.03%, 因为其回生与重结晶行为削弱了网络对水分的稳定约束[22]。而 WS 体系在冻融前后 T_2分布几乎不变, 截留水始终维持在 94.60%~96.40%, 自由水含量低于 1.20%, 显示其对水分迁移的最强抑制能力。

WS 中支链淀粉高度支化结构具有较强亲水性, 大量水分子通过氢键吸附于支链侧链周围, 以低流动性状态存在, 从而提高体系中截留水比例。降低水分子迁移自由度, 使水分难以大规模聚集形成冰晶, 并且大量支链上的羟基与魔芋分子形成氢键, 这种三维网络结构极大束缚住水分使冻结过程中水分难以重新聚集形成可迁移自由水[23], 因此 T_{24}始终维持较低水平。

2.5　玉米淀粉对魔芋凝胶冻融微观结构的影响

冻融过程中冰晶的形成与重结晶被认为是凝胶结构破坏和水分迁移的主要原因[24]。为直观揭示不同直链淀粉含量玉米淀粉对魔芋凝胶网络结构稳定性的影响, 采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对冻融前后样品的微观结构进行表征, 其结果如图 5 所示。



注: A、B 为纯魔芋凝胶冻融 0 次、5 次微观结构; C、D 为添加 5% NS 的复合凝胶冻融 0 次、5 次微观结构; E、F 为添加 5% HS 的复合凝胶的冻融 0 次、5 次微观结构; G、H 为添加 5% WS 的复合凝胶的冻融 0 次、5 次微观结构。

图 5　不同直链淀粉含量的玉米淀粉-魔芋凝胶冻融 0 次、5 次的微观结构图

Fig.5　Microstructure of corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content after 0 and 5 freeze-thaw cycles

SEM 结果表明, 不同直链淀粉含量玉米淀粉显著影响魔芋凝胶在冻融过程中的微观结构稳定性(图 5)。冻融 0 次时, 各复合凝胶均形成连续的片层–孔隙网络, 但结构致密性与均一性存在明显差异。经 5 次冻融后魔芋+5% NS 与魔芋+5% HS 体系均出现不同程度的网络塌陷与片层断裂, 其中 HS 体系结构脆化最为显著, 表明其回生与重结晶行为加剧了冻融诱导的结构失稳[25]。5% WS 体系在冻融前后始终保持连续、完整的网络骨架, 仅发生轻微孔隙放大, 未观察到明显断裂或塌陷, 显示出最优的微观结构稳定性。

SEM 结果从结构层面证实, WS 可通过氢键作用与魔芋分子链相互缠结, 形成柔韧连续的三维网络结构。该网络具有较强的弹性与形变恢复能力, 在冻结过程中能够缓冲冰晶生长产生的机械应力; 当水分结冰膨胀时, 复合网络可通过局部形变吸收并分散应力, 减弱冰晶对凝胶骨架的挤压作用, 从而减少孔壁塌陷及网络断裂[26]。

2.6　玉米淀粉对魔芋凝胶冻融晶体结构的影响

经上述数据表明, 不同直链淀粉含量玉米淀粉显著影响魔芋凝胶的质构特性和冻融稳定性。鉴于凝胶宏观力学性能与其分子尺度的有序结构密切相关, 进一步采用 X

射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析样品在冻融过程中的结晶特性变化, 结果如图 6 所示。

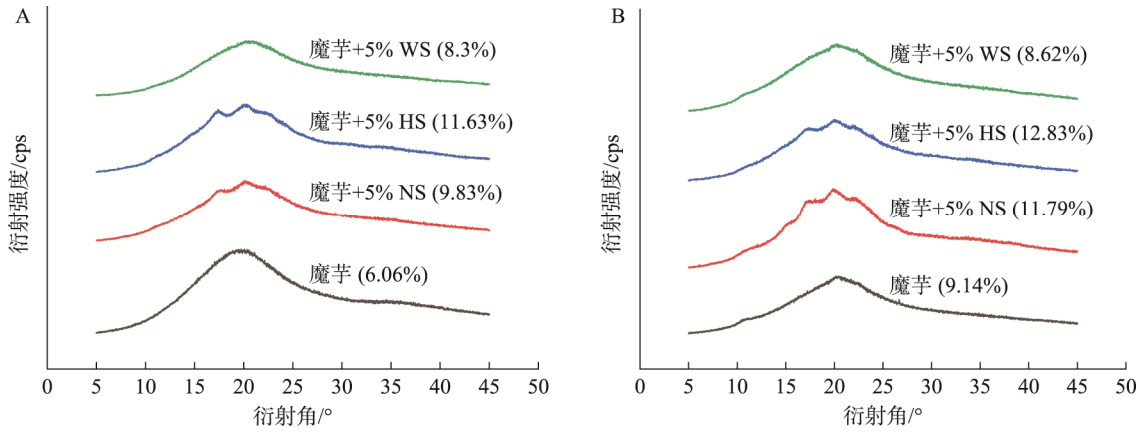


图 6 不同直链淀粉含量的玉米淀粉-魔芋凝胶冻融 0、5 次的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content after 0 and 5 freeze-thaw cycles

XRD 结果表明, 不同直链淀粉含量玉米淀粉显著影响魔芋凝胶在冻融过程中的结晶演变。冻融 0 次时, 各样品以无定形结构为主, 高直链淀粉体系表现出相对更强的有序结构特征[27]。经 5 次冻融后, 魔芋+5% HS 的衍射峰明显增强、结晶度显著提高, 表明高直链淀粉在冻融过程中发生强烈回生与重结晶[28]。魔芋+5% NS 的结晶度适度升高, 而魔芋+5% WS 的 XRD 图谱变化最小, 结晶度保持相对稳定, 说明 WS 中高度支化的支链结构抑制了分子链规整排列与重新聚集, 降低了冻融过程中淀粉回生与重结晶程度, 从而维持了复合凝胶网络结构的稳定性[29]。

2.7 玉米淀粉对魔芋凝胶冻融感官评价的影响

根据表 1 的感官评价表的评分细则得到表 4 的感官评价结果, 由表 4 和图 7 可知, 添加不同直链淀粉含量玉米淀粉显著影响魔芋复合凝胶的冻融感官品质(P<0.05)。冻融 0 次时, 所有样品的感官得分较高, 尤其是添加 5% HS 的样品, 在色泽、外观和质地上得分最高, 表明高直链淀粉有助于增强凝胶网络的致密性[30]。然而, 冻融 5 次后, 所有样品的感官得分显著下降, 纯魔芋凝胶的感官劣化最为严重, 反映出冻融过程中冰晶生长导致的结构破坏, 添加淀粉的复合凝胶表现出较好的感官稳定性, 其中 5% WS 样品在冻融后保持较高的色泽、外观和析水状况评分, 显示出其对水分的较强结合能力和抑制自由水迁移的优势[31]。HS 体系在冻融后感官稳定性较差, 特别是在质地和析水方面, 主要归因于回生与结晶重排导致的结构刚性增加和柔韧性下降。总体而言, WS 在冻融条件下最能维持凝胶的外观完整性和减少析水, 而高直链淀粉有助于提升初始质地, 但冻融后的感官稳定性较差。

表 4 不同直链淀粉含量玉米淀粉-魔芋凝胶冻融 0 次、5 次的感官评价结果

Table 4 Sensory evaluation results of corn starch-konjac glucomannan composite gels with varying amylose content after 0 and 5 freeze-thaw cycles

组别	冻融次数	色泽 (15 分)	外观 (15 分)	质地 (20 分)	析水状况 (50 分)
魔芋	0	12.67±1.53^a	13.33±1.53^a	15.96±2.94^a	45.33±2.52^a
	5	6.49±2.37^b	5.83±2.76^b	7.29±2.86^b	10.33±2.52^b
魔芋+5% NS	0	12.37±2.48^a	12.33±1.53^a	16.84±2.73^a	46.59±3.48^a
	5	10.94±2.85^b	9.67±2.39^b	14.82±2.47^b	38.29±3.65^b
魔芋+5% HS	0	13.67±1.53^a	14.33±1.53^a	18.75±2.39^a	48.63±2.79^a
	5	8.49±2.36^b	7.83±2.47^b	10.57±2.86^b	15.39±3.28^b
魔芋+5% WS	0	13.57±2.49^a	13.33±1.53^a	14.29±2.37^a	47.38±3.67^a
	5	12.85±2.36^a	12.49±2.85^a	13.67±2.48^a	44.57±3.29^b

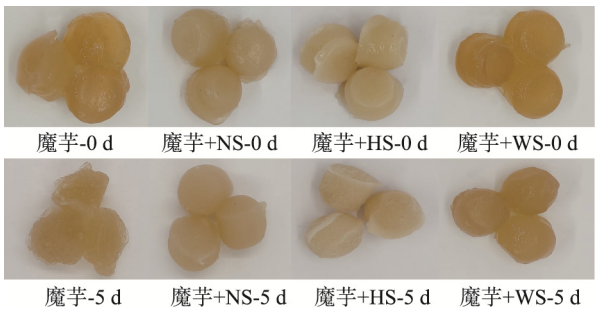


图 7 不同直链淀粉含量玉米淀粉-魔芋凝胶冻融 0、5 次的外观变化结果

Fig.7 Appearance changes results of corn starch-konjac gels with varying amylose content after 0 and 5 freeze-thaw cycles

3 结　论

添加不同玉米淀粉后均可改善魔芋凝胶冻融稳定性, 但其作用机制与直链淀粉含量密切相关。结果表明, WS 体系表现出最优冻融稳定性。5% WS 体系经 5 次冻融后析水率仅为 5.58%, 持水率仍保持 89.94%, 截留水比例维持在 96.40%, 自由水含量低于 1.20%, 且 SEM 显示其网络结构在冻融前后仍保持连续完整, 仅出现轻微孔隙放大。XRD 结果进一步表明, WS 体系冻融后结晶度变化最小, 未出现明显回生峰增强现象。这是因为 WS 几乎完全由高度支化的支链淀粉组成, 大量支链分子形成较大的空间位阻, 限制了分子链之间的规整排列与双螺旋形成, 因此在冻融过程中不易发生回生与重结晶。冻结过程中, 虽然局部未冻结相浓度升高, 但支链淀粉难以形成稳定聚集核, 从而抑制魔芋淀粉体系与水相之间的相分离行为。同时, 支链淀粉分子中大量暴露的羟基可与魔芋分子及水分子形成氢键作用, 使水分稳定分布于聚合物链之间。支链淀粉周围的结合水能够通过氢键被稳定吸附在聚合物链附近, 限制水分子迁移, 降低自由水聚集程度及冰晶进一步生长。由于支链淀粉不易发生低温回生, 体系中聚合物链与水分仍保持均匀分散状态, 减少了冻结浓缩过程中聚合物聚集和水相分离现象, 因此更多水分以截留水形式稳定存在于凝胶网络内部, 提高了魔芋凝胶的冻融稳定性。

参考文献

[1] 唐冰堰. 魔芋葡甘聚糖凝胶改性及在食品工业中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(18): 177–183.
Tang bingyan. Research progress in modification of konjac glucomannan gel and its application in food industry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(18): 177–183.

[2] 李兰岚, 王婧. 魔芋多糖食品深加工技术研究[J]. 中外食品工业, 2025(8): 10–12.
Li Lanlan, Wang Jing. Study on deep processing technology of konjac polysaccharide food [J]. Global Food Industry, 2025(8): 10–12.

[3] Li Junhua, Zhu Min, Gu Luping, et al. Freeze-thaw stability of konjac glucomannan hydrogels supplemented with natural tapioca/corn starch [J]. LWT, 2023, 182: 114841.

[4] 李尚慧, 梁鹏, 林婉媚. 外源添加物调控鱼糜制品品质的研究进展[J/OL]. 食品工业科技, 2026-03-12. https: //doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025120367.
Li Shanghui, Liang Peng, Lin Wanmei. Research progress on quality control of surimi products by exogenous additives [J/OL]. China Industrial Economics, 2026-03-12. https: //doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025120367.

[5] 黄承刚, 李津源, 徐任园, 等. 直链淀粉含量对淀粉-脂肪酸复合物形成及理化特性的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(13): 49–55.
Huang Chenggang, Li Jinyuan, Xu Renyuan, et al. Effects of amylose content on the formation and physicochemical properties of starch-fatty acid complex [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(13): 49–55.

[6] 田宸, 廖卢艳, 吴卫国. 冻融处理不同来源淀粉魔芋复合凝胶特性及其影响[J]. 食品研究与开发, 2024, 45(7): 94–102.
Tian Chen, Liao Luyan, Wu Weiguo. Effects of different sources of starch and properties of konjac gel under freeze-thaw treatment [J]. Food Research and Development, 2024, 45(7): 94–102.

[7] 齐慧, 易春兰, 白菊红, 等. 不同淀粉对魔芋葡聚糖凝胶特性的影响及复合凝胶的制备[J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(12): 2074–2087.
Qi Hui, Yi Chunlan, Bai Juhong, et al. Effects of different starches on konjac glucomannan gel properties and preparation of composite gel [J]. Natural Product Research and Development, 2024, 36(12): 2074–2087.

[8] 孙颖, 厉晓静, 王一州, 等. 不同晶型淀粉对魔芋葡甘聚糖冷冻凝胶特性与结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(18): 167–175.
Sun Ying, Li Xiaojing, Wang Yizhou, et al. Effects of different crystalline starches on properties and structure of konjac glucomannan frozen gel [J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(18): 167–175.

[9] 陈林林, 郝熙, 李昕彤, 等. 非淀粉多糖对淀粉特性影响的研究进展[J]. 食品工业科技, 2024, 45(10): 386–394.
Chen Linlin, Hao Xi, Li Xintong, et al. Research progress on the effect of non-starch polysaccharides on starch properties [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(10): 386–394.

[10] 王梦嘉, 叶晓汀, 吴金鸿, 等. 淀粉冻融稳定性的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(5): 19–23.
Wang Mengjia, Ye Xiaoting, Wu Jinhong, et al. Research progress on freeze-thaw stability of starch [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2016, 24(5): 19–23.

[11] 吴岑琳. 冷冻魔芋葡甘聚糖基复合凝胶保水性和质构特性的调控研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020: 13.
Wu Cenlin. Study on the regulation of water retention capacity and texture property of frozen composite konjac glucomannan gel [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020: 13.

[12] 杨佳. 淀粉珍珠的抗老化研究及即食淀粉珍珠的制备[D]. 武汉: 华中农业大学, 2024:13.
Yang Jia. Study on anti-retrogradation of starch pearl and preparation of ready-to-eat [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2024: 13.

[13] 杨璇, 李钦, 饶雷, 等. 淀粉多层级结构的分离、表征及应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(19): 481–490.
Yang Xuan, Li Qin, Rao Lei, et al. Recent advances in the separation, characterization, and application of starch hierarchy [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(19): 481–490.

[14] Devi K B, Devaki-Devi K. AI-optimized kenaf/flax epoxy composites with tamarind shell for sustainable sensors [J]. Microchemical Journal, 2025, 219: 115933.

[15] 王文昊, 臧逸, 尤艳丽, 等. 海藻酸钠/壳聚糖/钙离子双网络水凝胶的制备及其冻融稳定性[J]. 食品工业科技, 2026, 47(10): 205–217.
Wang Wenhao, Zang Yi, You Yanli, et al. Preparation and freeze-thaw stability of sodium alginate/chitosan/calcium ion double network hydrogel [J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10): 205–217.

[16] 赵则越, 徐昊, 孙苏晴, 等. 魔芋葡甘聚糖对玉米淀粉凝胶冻融稳定性的改善作用[J]. 现代食品科技, 2026, 42(5): 112–118.
Zhao Zeyue, Xu Hao, Sun Suqing, et al. Enhancement of freeze-thaw stability in corn starch gels via konjac glucomannan [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(5): 112–118.

[17] 罗玉. 凉粉草多糖对不同直链含量玉米淀粉凝胶特性的影响及凉粉草

布丁产品的研发[D]. 南昌: 南昌大学, 2021: 23.
Luo Yu. Effects of *Mesona* chinensis polysaccharides on gel properties of maize starch with different amylose content and the development of new *Mesona* chinensis pudding [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021: 23.

[18] Wu Qingxin, Lu Zhengfeng, Wang Lantao, et al. Konjac glucomannan/xanthan gum hydrogels loaded with metal-phenolic networks encapsulated probiotic to promote infected wound healing [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 353: 123243.

[19] 孙哲浩, 李巧玲. 植物来源非淀粉多糖对冷冻面团质量的影响[J]. 食品工业, 2021, 42(8): 218–222.
Sun Zhehao, Li Qiaoling. Influence on quality of frozen dough by non-starch polysaccharides from vegetable [J]. Food Industry, 2021, 42(8): 218–222.

[20] Zhang Shuyi, Sun Xuyang, Xu Xiang, et al. Effects of soaking conditions on the quality and *in vitro* starch digestibility of extruded whole buckwheat noodles [J]. Journal of Cereal Science, 2022, 108: 103584.

[21] 赵琼, 邢红业, 冯志强, 等. 谷朊抗冻多肽对面团冻融特性、水分分布及物性的影响[J]. 食品工业, 2025, 46(10): 31–36.
Zhao Qiong, Xing Hongye, Feng Zhiqiang, et al. Effect of gluten antifreeze peptides on freeze-thaw characteristics, moisture distribution and physical properties of frozen dough [J]. The Food Industry, 2025, 46(10): 31–36.

[22] 余世锋, 王海涛, 郭鹏, 等. 低温冻融处理对玉米淀粉糊微观结构及结晶特性的影响[J]. 食品工业, 2022, 43(6): 141–144.
Yu Shifeng, Wang Haitao, Guo Peng, et al. Effect of freeze-thawing treatment on the microstructure and crystal inity of non-waxy corn starch gel [J]. The Food Industry, 2022, 43(6): 141–144.

[23] Zhang Chen, Wang Zhijuan, Liu Qiaoquan, et al. Improvement of pasting and gelling behaviors of waxy maize starch by partial gelatinization and freeze-thawing treatment with xanthan gum [J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131656.

[24] 洪海婷, 黄钦, 曹文红, 等. 不同抗冻剂对反复冻融牡蛎肉品质的影响[J/OL]. 食品与发酵工业, 2026-02-12. https: //doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.045316.
Hong Haiting, Huang Qin, Cao Wenhong, et al. Effects of different antifreeze agents on quality of repeated freeze-thaw oyster meat [J/OL]. China Industrial Economics, 2026-02-12. https: //doi. org/10. 13995/j. cnki. 11-1802/ts. 045316.

[25] 韩扬, 宗绪岩, 赵海锋, 等. 绿豆淀粉魔芋凝胶基体的制备及性能表征[J]. 现代食品科技, 2022, 38(6): 191–197, 279.
Han Yang, Zong Xuyan, Zhao Haifeng, et al. Preparation and characterization of konjac gel with added mung bean starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 191–197, 279.

[26] 林嘉琪, 赵湘媛, 代佳音, 等. 不同物理改性方法抑制玉米淀粉回生的研究进展[J]. 食品工业科技, 2026, 47(10): 491–500.
Lin Jiaqi, Zhao Xiangyuan, Dai Jiayin, et al. Research progress on inhibiting retrogradation of corn starch by different physical modification methods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10): 491–500.

[27] 王然. 直链淀粉含量对玉米淀粉-茶多酚乳液凝胶稳定性质的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(6): 41–47.
Wang Ran. Effect of amylose content on stability of maize starch-tea polyphenol emulsion gels [J]. Food Science, 2024, 45(6): 41–47.

[28] 敦惠瑜. 乳液对大米淀粉抗老化作用研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021: 24.
Dun Huiyu. Effect of emulsion on the anti-retrogradation of rice starch [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021: 24.

[29] 张艺宝, 杨杨, 马春敏, 等. 酶法改性影响谷物淀粉理化性质的研究进展[J]. 食品科技, 2025, 50(11): 195–203.
Zhang Yibao, Yang Yang, Ma Chunmin, et al. Research progress on the effects of enzymatic modification on the physicochemical properties of starch in grains [J]. Food Science and Technology, 2025, 50(11): 195–203.

[30] 朱会娟, 樊仁翠, 倪娜萍, 等. 多孔 HS 的制备及其对鱼糜凝胶品质的影响[J]. 肉类研究, 2025, 39(10): 59–66.
Zhu Huijuan, Fan Rencui, Ni Naping, et al. Preparation of porous high-amylose maize starch and its effect on the gel properties of surimi [J]. Meat Research, 2025, 39(10): 59–66.

[31] 吴楚云, 陈慧敏, 吴颖, 等. 临界熔融协同冻融处理对木薯淀粉/魔芋胶复配物理化及结构特性的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 47–55.
Wu Chuyun, Chen Huimin, Wu Ying, et al. Effect of critical melting combined with freeze-thawing treatment on physicochemical and structural properties of cassava starch/konjac gum composite [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 47–55.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)