

TG酶、CaCl₂处理后金针菇纳米纤维素复合凝胶品质的变化

栗晓东, 席越阳, 董颖颖, 何宁, 朱迎春*
(山西农业大学食品科学与工程学院, 山西晋中 030800)

摘要: 为了研究 TG 酶、CaCl₂ 对金针菇纳米纤维素复合凝胶品质的影响, 系统评估复合凝胶的溶胀度、持水性、质构特性 (硬度、弹性、胶粘性、咀嚼性)、冻融稳定性和耐蒸煮性等指标, 并结合傅里叶红外光谱和扫描电镜对复合凝胶的微观结构进行表征。结果表明, TG 酶处理的复合凝胶 ζ -电位绝对值最大为 25.7 mV。与其他处理组相比, TG 酶和 CaCl₂ 协同处理的复合凝胶持水性、硬度、弹性、胶粘性、咀嚼性得到了提升, 分别为 92.16%、8.63 N、9.68 mm、5.76 N、45.74 mJ。同时 TG 酶和 CaCl₂ 协同处理也能提高复合凝胶冻融稳定性和耐蒸煮性, 降低复合凝胶的脱水收缩率和空隙, 使其孔壁变厚, 网络结构明显增强。研究表明 TG 酶、CaCl₂ 能够改善复合凝胶的品质, 而且二者在改善复合凝胶的品质和结构方面存在着协同作用, 为复合凝胶品质的提升提供了理论基础。

关键词: CaCl₂; TG 酶; 金针菇纳米纤维素; 复合凝胶

文章编号: 1673-9078(2026)3-250-258

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.3.1876

Changes in the Quality of *Flammulina velutipes* Nanocellulose Composite Gels Treated with TGase and CaCl₂

LI Xiaodong, XI Yueyang, DONG Yingying, HE Ning, ZHU Yingchun*

(School of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030800, China)

Abstract: To understand the effects TGase and calcium chloride have on the quality of *Flammulina velutipes* nanocellulose composite gels, this study systematically evaluated the swelling capacity, water-holding capacity, textural properties (hardness, elasticity, adhesiveness, and chewiness), freeze-thaw stability, and cooking resistance of gel samples treated with TGase and calcium chloride. Microstructures of the composite gel samples were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Results showed that composite gels treated with TGase exhibited the highest absolute ζ -potential value (-25.7 mV). Compared to the other treatment groups, composite gels treated with both TGase and calcium chloride showed improvement in water-holding capacity (92.16%), hardness (8.63 N), elasticity (9.68 mm), adhesiveness (5.76 N), and chewiness (45.74 mJ). Meanwhile, synergistic treatment with TGase and calcium chloride also improved the freeze-thaw stability and cooking resistance of composite gels, reduced their dehydration shrinkage and porosity, thickened pore walls, and significantly enhanced

引文格式:

栗晓东, 席越阳, 董颖颖, 等. TG酶、CaCl₂处理后金针菇纳米纤维素复合凝胶品质的变化[J]. 现代食品科技, 2026, 42(3): 250-258.

LI Xiaodong, XI Yueyang, DONG Yingying, et al. Changes in the quality of *Flammulina velutipes* nanocellulose composite gels treated with TGase and CaCl₂ [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(3): 250-258.

收稿日期: 2024-12-17; 修回日期: 2025-03-27; 接受日期: 2025-04-09

基金项目: 山西省重点研发计划项目 (202302140601017); 山西省功能食品产业技术体系建设项目 (2024CYJSTX10-03); 山西农业大学曲沃果蔬研究院预制菜博士工作站项目 (2024CCY-15-2)

作者简介: 栗晓东 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 畜产品贮藏与加工, E-mail: lixiaodong0023@163.com

通讯作者: 朱迎春 (1970-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 畜产品贮藏与加工, E-mail: yingchun0417@163.com

network structures. This study showed that the quality of composite gels can be improved by incorporating TGase and calcium chloride. Moreover, a synergistic effect was observed between the two in which both the quality and structure of composite gels were enhanced. These findings provide a theoretical basis for the improvement of *F. velutipes* nanocellulose composite gels.

Key words: calcium chloride; transglutaminase; *Flammulina velutipes*; nanocellulose; composite gel

肉制品中饱和脂肪酸含量较高,摄入量过多会导致一些健康问题^[1]。因此低脂肉制品的开发逐渐成为研究热点。为了在降低脂肪含量的同时维持或提升产品的质地和风味,凝胶技术应运而生。凝胶能模拟脂肪的口感,其独特的三维网络结构,可以在肉制品中替代部分脂肪,减少热量和脂肪的摄入,同时保持肉制品的多汁性和口感^[2]。

凝胶的品质会直接影响产品的质地和口感,因此选择合适的凝胶剂是提高凝胶性能的关键。酶和盐离子在改善凝胶性能方面有很好的效果,在众多的凝胶剂中,TG酶和CaCl₂由于其独特的功能特性和协同作用,成为了两种常用的凝胶剂^[3]。TG酶能促进谷氨酰胺残基中羧酰胺基和酰基受体发生转酰基反应,生成异肽键,使得蛋白质分子间发生共价交联,提高蛋白质的凝胶性能^[4]。王成成等^[5]研究发现TG酶可以增强鱼凝胶的强度和质构特性。Feng等^[6]探讨了超声和TG酶对海湾扇贝闭壳肌凝胶特性和体外消化特性的影响,结果表明适当的TG酶添加量可以显著增强凝胶的强度和持水性。CaCl₂可以诱导蛋白质螺旋结构改变,促进多糖间的交联形成三维凝胶网络结构,从而改善蛋白质的凝胶特性^[7]。王月月等^[8]研究表明,相同离子强度下,CaCl₂替代量增加能显著提高虾糜凝胶的硬度和强度,但过高的CaCl₂浓度会使蛋白质过度聚集,导致凝胶持水性降低。Zhao等^[9]探讨了低频交变磁场和CaCl₂对低盐肌原纤维蛋白凝胶特性的改善机制,结果表明这种处理方式能提高凝胶的溶解度、表面疏水性、活性巯基含量和持水性。

在使用酶和盐离子改性技术优化凝胶品质的同时,探索食品工业中副产物的高值化利用也为食品工业的可持续发展提供了新的方向^[10]。金针菇根部膳食纤维占干重的30%以上,但加工过程中其根部大部分被丢弃,少量被用来制作饲料,造成了极大的浪费^[11]。金针菇中膳食纤维经处理可制成纳米纤维素。纳米纤维素能改善凝胶的品质,在食品工业中有着广阔的应用前景^[12]。

本课题组前期制备了金针菇纳米纤维素(CNF),将其添加在复合凝胶中,考察CNF添加量对复合凝胶品质的影响,结果表明,CNF添加量为0.6%能提高复合凝胶的持水性和溶胀性,并改善其流变特性和质构特性。此外, ζ 电位和傅里叶红外光谱分析显示,

CNF的添加增强了凝胶体系内的氢键和蛋白交联,使凝胶结构更加稳定和致密^[13]。为进一步改善复合凝胶的品质,本文在复合凝胶制备过程中加入TG酶、CaCl₂,评估复合凝胶的持水性、溶胀度、质构、冻融稳定性和耐蒸煮性等指标,结合傅里叶红外光谱和扫描电镜对其结构进行表征,探究TG酶、CaCl₂对复合凝胶品质的影响。

1 材料与方法

1.1 原料

TG酶,河北鸿韬生物工程有限公司;无水氯化钙,生工生物工程有限公司;金针菇,太谷县家家利超市;明胶(Gelatin,GN),北京索莱宝科技有限公司;结冷胶(Gellan Gum,GG),上海源叶生物科技有限公司。

1.2 主要仪器设备

SMATA TA.XT Plus 质构仪,英国Stable Micro Systems有限公司;5801R冷冻离心机,德国Eppendorf公司;PB-10 pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司;TENSOR27傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克分析仪器有限公司;JSM-IT800扫描电子显微镜,日本电子株式会社;Zetasizer Nano ZS90电位仪,英国Malvern公司。

1.3 实验方法

1.3.1 复合凝胶Gel 1的制备

取一定量的金针菇粉加入蒸馏水中(金针菇粉:蒸馏水=1:20),用盐酸将pH值调节至6.0,向溶液中加入0.3% α 淀粉酶,在70℃下酶解35 min后冷却,将pH值调节至9.6,加入0.6%碱性蛋白酶在50℃下酶解90 min,超声20 min后在100℃下灭酶10 min,离心(5 000 r·min⁻¹)后取沉淀,用体积分数为95%的乙醇洗涤后冷冻干燥,得到金针菇不溶性膳食纤维。

参考Ragnhild等^[14]的方法,取一定量的金针菇不溶性膳食纤维按1:100的料液比加入超纯水溶解,水合作用24 h向悬浮液中加入0.016% TEMPO、0.1% NaBr、0.178% NaClO (pH值为10.0),5 h后加入10 mL乙醇,调节pH值为中性,离心15 min (8 000 r·min⁻¹)后取沉淀,用超纯水洗涤后冷冻干燥制得金针菇纳米纤维素,将其命名为CNF。

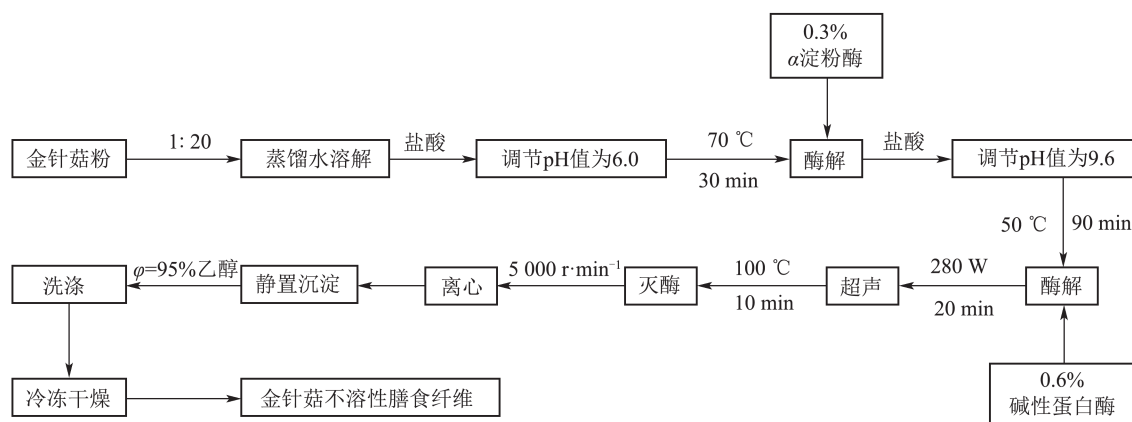


图 1 金针菇不溶性膳食纤维提取工艺流程图

Fig.1 Flammulina velutipes insoluble dietary fiber preparation process flow chart

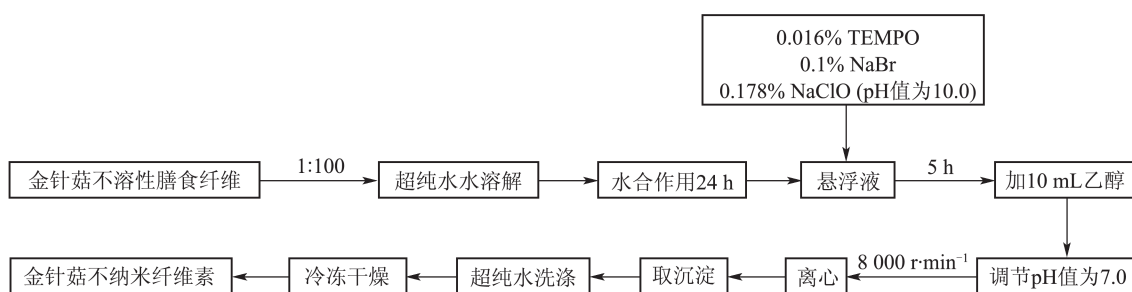


图 2 CNF 制备工艺流程图

Fig.2 CNF preparation process flow chart

本课题组前期制备了金针菇纳米纤维素复凝胶, 通过对复合凝胶持水性、溶胀性、质构特性、流变特性及微观结构的分析, 确定了复合凝胶的最佳配方为: GN 添加量 5%, GG 添加量 0.4%、CNF 添加量 0.6%^[13]。

取 0.6 g CNF 分散于蒸馏水中使其质量分数为 0.6%; 称取 5 g GN 溶解于 CNF 悬浮液中使其质量分数为 5%, 55 °C 下磁力搅拌 15 min 使之完全溶解; 称取 0.4 g GG 溶于 CNF-GN 溶液中使其质量分数为 0.4%, 在 95 °C 水浴中磁力搅拌 15 min, 将制得的复合溶液在 4 °C 下贮藏过夜得到复合凝胶, 将其命名为 Gel 1。

1.3.2 复合凝胶Gel 2的制备

在复合凝胶的制作过程中, 称取适量的 TG 酶加入到 CNF-GN 混合液中使其质量分数为 0.3%, 40 °C 反应 30 min 后加入 GG, 按照 1.3.1 的步骤依次进行, 将其命名为 Gel 2。

1.3.3 复合凝胶Gel 3的制备

将 4 °C 下贮藏过夜的复合凝胶充分浸泡于 1 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液中 1 h, 之后将复合凝胶取出, 用蒸馏水冲洗表面, 并用滤纸擦干, 将其命名为 Gel 3。

1.3.4 复合凝胶Gel 4的制备

在制备复合凝胶的过程中, 取适量的 TG 酶加入

CNF-GN 混合液中使其质量分数为 0.3%, 40 °C 作用 30 min, 之后加入 GG, 按照 1.3.1 的步骤依次进行, 将 4 °C 下贮藏过夜的复合凝胶充分浸泡于 1 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液中反应 1 h, 之后将复合凝胶取出, 用蒸馏水冲洗表面, 以去除吸附的离子, 并用滤纸擦干, 将其命名为 Gel 4。

1.3.5 溶胀度的测定

称取 0.5 g 复合凝胶, 将其分别浸入不同 pH 值的磷酸缓冲液中 (pH 值为 3、5、7、9、11), 使其在室温下吸水溶胀 24 h, 吸去表面水分, 并进行称重。依据公式 (1) 计算溶胀度。

$$B_1 = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

B_1 ——溶胀度 (SD), %;

W_1 ——复合凝胶的初始质量, g;

W_2 ——复合凝胶在溶胀后的质量, g。

1.3.6 持水性的测定

将复合凝胶装入 1.5 mL 空离心管中, 用冷冻离心机 (4 000 r·min⁻¹) 离心 20 min。除去水分, 记录剩余复合凝胶的质量。依据公式 (2) 计算持水性。

$$B_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

B_2 ——持水性 (WHC), %;

M_0 ——离心管的质量, g;

M_1 ——离心前复合凝胶和离心管的总质量, g;

M_2 ——离心后复合凝胶和离心管的总质量, g。

1.3.7 质构的测定

制备好的复合凝胶进行全质构测试, 测试参数: 探头型号 P/0.5, 测定速度 $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 测后速度 $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 触发力为 0.3 N , 测定距离为复合凝胶厚度的 $1/2$ 。

1.3.8 冻融稳定性的测定

制备好的复合凝胶置于 15 mL 离心管中称重 (M_1), 将离心管在 -20°C 下冷冻 22 h , 室温下放置 2 h , $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min , 称重 (M_t), 之后再次冷冻, 如此冻融循环 5 次。

每次循环的脱水收缩率 (%) 为损失的总水分与初始样品质量的百分比。

脱水收缩率 (%) 依据公式 (3) 计算得到:

$$B_3 = \frac{M_1 - M_t}{M_1 - M_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

B_3 ——脱水脱水收缩率 (DSR), %;

M_t ——每次离心后除去水的复合凝胶和离心管的质量, g;

M_1 ——初始复合凝胶和离心管的质量, g;

M_0 ——离心管的质量, g。

1.3.9 耐蒸煮性的测定

称取 10 g 复合凝胶, 蒸汽蒸煮 30 min , 每隔 5 min 称量复合凝胶的质量, 共测定 6 次。

耐蒸煮性依据公式 (4) 计算得到:

$$R = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

R ——耐蒸煮性, %;

M_2 ——复合凝胶每 5 min 蒸煮后成品的质量, g;

M_1 ——复合凝胶的初始质量, g。

1.3.10 ζ -电位的测定

参考蔺家成等^[15]的方法, 样品溶液稀释 100 倍后进行电位分析测试。

1.3.11 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 的测定

参考孙庆杰等^[16]的方法稍作修改, 采用溴化钾压片法, 将样品与溴化钾按照 $1:100$ 的质量比混合, 研磨成粉末后进行压片, 将样品在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围

内扫描, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.12 扫描电镜 (SEM) 观察

参考毛晴雅等^[17]的方法, 将不同的凝胶样品切片 (3 mm 左右) 后进行冷冻干燥, 冻干后的样品进行喷金处理, 置于 SEM 载物台上观察。加速电压 5 kV 、放大倍数 100 倍。

1.4 数据处理

所有试验均重复 3 次, 结果取平均值 $\pm$ 标准差。通过 Microsoft Excel 2021 软件计算平均值, 差异显著性用 SPSS 27 进行分析, 显著水平为 $P < 0.05$, 采用 Origin 2024 软件绘制图形。

2 结果与讨论

2.1 TG酶、 CaCl_2 对复合凝胶持水性的影响

TG 酶、 CaCl_2 可以影响凝胶的三维网络结构, 从而改善复合凝胶的持水性。TG 酶、 CaCl_2 对复合凝胶持水性的影响如图 3 所示。按照持水性高低进行排序为: Gel 1 (84.51%) < Gel 2 (88.30%) < Gel 3 (91.43%) < Gel 4 (92.16%)。由图 3 可知, Gel 2、Gel 3 和 Gel 4 的持水性均显著大于 Gel 1 的持水性 ($P < 0.05$), 这表明 TG 酶、 CaCl_2 可以提高复合凝胶的持水能力。当 TG 酶和 CaCl_2 同时加入到凝胶体系中, 凝胶的持水性升高到 92.16% , 这说明 TG 酶和 CaCl_2 对凝胶的保水能力具有协同作用。类似地, 刘澜等^[18]通过 Ca^{2+} 交联处理聚乙烯醇/海藻酸钠 (PVA/SA) 复合水凝胶, 发现 Ca^{2+} 处理可以提高复合水凝胶的保水性能。持水性的提高与凝胶体系中分子间的交联程度密切相关, TG 酶可以通过催化作用使谷氨酰胺残基中的 γ - 羧酰胺基与赖氨酸残基的氨基之间发生酰基转移, 形成 ε - 赖氨酸键, 从而使蛋白质分子间发生共价交联, 形成更为致密的三维网状结构, 这种网络结构通过对水分子的物理限制和吸附, 显著提高了凝胶的持水性^[19]。同时 CaCl_2 中的 Ca^{2+} 还可以与蛋白质分子中带负电荷的基团发生静电相互作用, 削弱蛋白质分子间的静电斥力, 从而促进蛋白质分子间的交联^[20]。

2.2 TG酶、 CaCl_2 对复合凝胶质构的影响

TG 酶、 CaCl_2 对复合凝胶质构的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出, Gel 2、Gel 3、Gel 4 的硬度分别为 6.61 、 8.60 、 8.63 N , 显著高于 Gel 1 (5.79 N) 的硬度 ($P < 0.05$), 这表明 TG 酶、 CaCl_2 可以增大复合凝胶的硬度, Gel 3 和 Gel 4 凝胶的硬度差异不显

著 ($P>0.05$), 但都高于 Gel 2, 这说明 CaCl_2 对于复合凝胶硬度的提高有更好的促进作用。这可能是因为 CaCl_2 通过离子交联作用促进了盐桥的形成, 从而进一步稳固了凝胶的网络结构^[21]。王月月等^[8]也发现 CaCl_2 可以增强虾糜凝胶的硬度。在弹性方面 Gel 2、Gel 3、Gel 4 在不同程度上有所增大, 但 Gel 4 的弹性最大为 9.68 mm, 表明 TG 酶和 CaCl_2 共同作用对复合凝胶弹性的改善效果最为明显。这可能是因为 TG 酶通过催化蛋白质分子间酰胺键的形成, 提高了分子间的结合能力, 而 CaCl_2 进一步增强了分子间的静电相互作用, 使得凝胶网络的回复性更强, 导致 Gel 4 弹性更好。在胶粘性方面 Gel 1 (4.10) < Gel 2 (4.74) < Gel 3 (5.41) < Gel 4 (5.76), 这是因为经过 TG 酶、 CaCl_2 处理的凝胶发生了交联反应, 使凝胶的三维网状结构愈加致密, 使其成胶能力增强。在咀嚼性方面, Gel 3 和 Gel 4 分别为 45.26 和 45.74 mJ, 显著高于 Gel 1 (34.69 mJ) 和 Gel 2 (35.67 mJ), 这表明 CaCl_2 对咀嚼性的提升效果更明显。咀嚼性与复合凝胶的硬度和弹性有关, 硬度的增加让凝胶结构变得更为致密, 而 CaCl_2 则能通过盐桥提高凝胶网络的稳定性, 从而使凝胶在咀嚼过程中需要更大的能量和时间来破碎。Gel 4 的咀嚼性最大, 这说明 TG 酶与 CaCl_2 的协同作用进一步强化了凝胶的网络结构, 使咀嚼性变得更好^[22]。

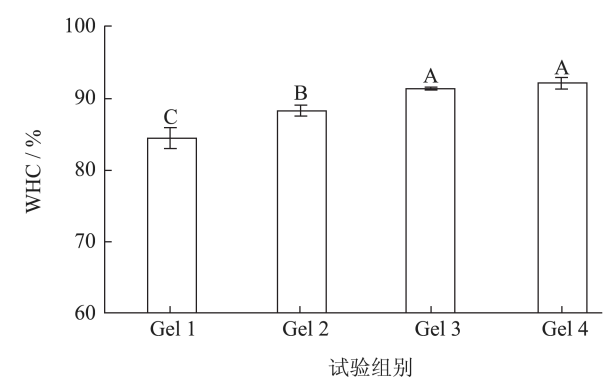


图 3 TG 酶和 CaCl_2 对复合凝胶持水性的影响

Fig.3 Effects of TGase and CaCl_2 on WHC of compound gels

注: 字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。图 4 同。

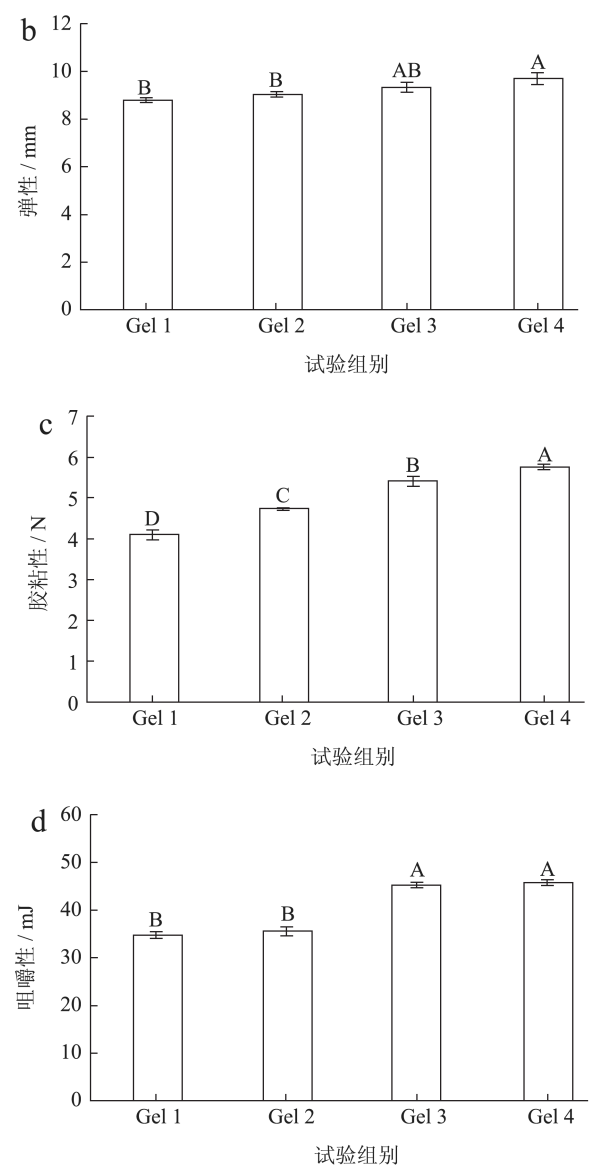
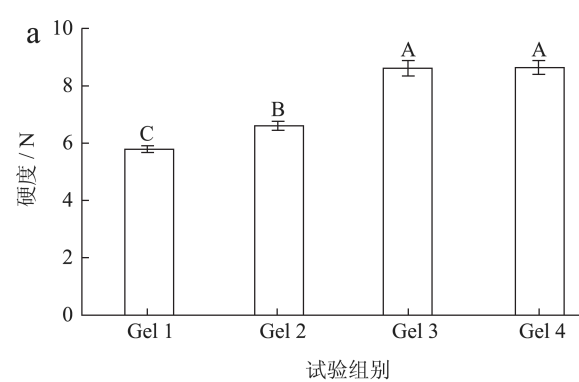


图 4 TG 酶和 CaCl_2 对复合凝胶质构的影响

Fig.4 Effects of TGase and CaCl_2 on the texture of compound gels

2.3 pH值对复合凝胶溶胀能力的影响

pH 值对复合凝胶溶胀能力的影响如图 5 所示, 凝胶的溶胀能力随着 pH 值的增大呈先上升后下降的趋势, 在 pH 值为 7 时, Gel 1 的溶胀度为 41.05%, Gel 2、Gel 3 和 Gel 4 的溶胀度分别为 36.55%、13.67%、7.85% 均达到了最大值。当体系环境偏向酸性时, 凝胶的溶胀度易受环境的影响而降低, 特别是当 pH 值为 3 时, Gel 1、Gel 2、Gel 3、Gel 4 的溶胀度分别为 4.72%、3.32%、8.31%、5.54% 都达到最低值, 这是因为在酸性环境中, 凝胶体系中所含的羧基质子化为羧酸, 使凝胶体系由带负电荷状态变为中性状态, 从而使凝胶体系内部静电排斥作用减弱, 凝胶网络发生收缩, 导致溶胀能力降低。当溶液 pH 值增大时, 羧基会去质子化生成羧酸盐, 导致带负电荷的基团数量增加, 使

得凝胶网络中的静电排斥作用增加,进而使凝胶网络结构变得疏松复合凝胶的溶胀度增大;同一 pH 值下对比,凝胶溶胀度排序为 Gel 1>Gel 2>Gel 3>Gel 4。这是因为 Gel 1 的网络结构孔隙较大,有利于水分子的吸收,而加入 TG 酶、CaCl₂ 会增加凝胶的交联程度,导致网络孔隙减小,从而降低凝胶的溶胀能力^[23]。类似地,赵艳丽^[24]的研究结果也证明 TG 酶可以使凝胶吸水量减少,溶胀度降低。

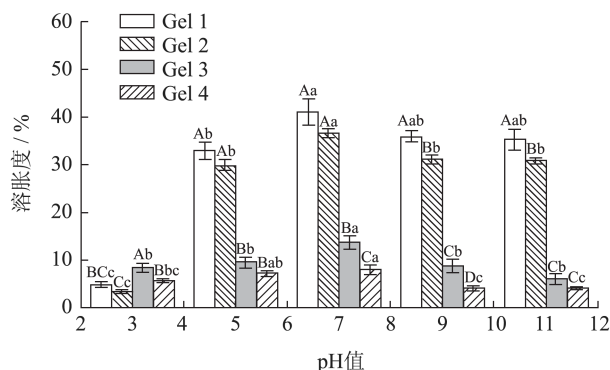


图 5 pH 值对复合凝胶溶胀能力的影响

Fig.5 Effects of pH values on SD of compound gels

注:大写字母不同表示同一 pH 值条件下不同样品的差异显著,小写字母不同表示同一样品不同 pH 值的差异显著 ($P<0.05$)。

2.4 TG 酶、CaCl₂对复合凝胶冻融稳定性的影响

食品的冻融循环会对食品品质产生不利影响,例如导致产品的质地变差和蒸煮损失增加。热波动和水相变化的协同作用是食品在冻融循环过程中劣变的主要因素。食品的冻融稳定性对冷冻食品有重要作用,尤其是对于凝胶化的食品。冻融稳定性一般指凝胶在热波动过程中释放水的情况,用以评估食品抵抗冻融循环过程中不良的物理变化能力。通过测定复合凝胶的脱水收缩率,来反映复合凝胶冻融稳定性的强弱。凝胶的脱水收缩率越高说明凝胶的冻融稳定性越差,结构稳定性越低^[25]。

TG 酶、CaCl₂ 对复合凝胶冻融稳定性的影响如图 6 所示。从图 6 可知,随着冻融循环次数的增加,四种复合凝胶的脱水收缩率也随之增大。对比四种复合凝胶的脱水收缩率可以看出, Gel 1 的脱水收缩率是四种复合凝胶中最高的;其次是 Gel 2、Gel 3,而 Gel 4 的脱水收缩率在四种复合凝胶中始终是最低的,说明在冻融循环中, TG 酶和 CaCl₂ 的协同作用可以提高复合凝胶的结构稳定性。这是因为 TG 酶可以催化蛋白质分子间的交联,增强凝胶的网络强度,为

Ca²⁺ 诱导多糖交联提供更稳定的基底^[26]。而 Ca²⁺ 则可以调节蛋白质分子与多糖分子间的相互作用,进一步提高复合凝胶网络的均匀性和致密性。这种致密的交联网络在冻融过程中可以有效阻止水分的迁移和冰晶的形成,从而降低脱水收缩率,提升凝胶的冻融稳定性^[27]。

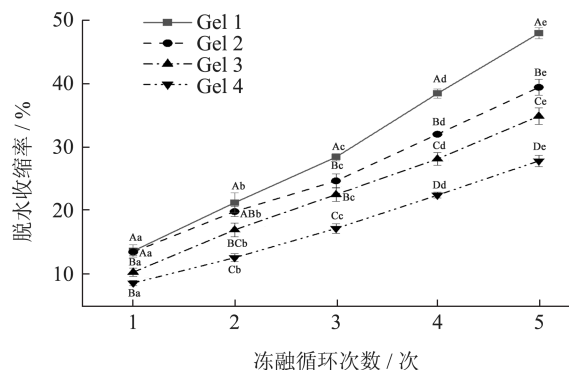


图 6 TG 酶和 CaCl₂ 对复合凝胶冻融稳定性的影响

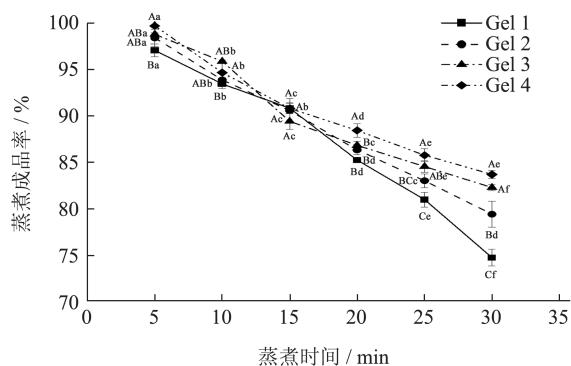
Fig.6 Effects of TGase and CaCl₂ on the freeze-thaw stability of compound gels

注:大写字母不同表示同一冻融循环次数不同样品的差异显著 ($P<0.05$),小写字母不同表示同一样品不同冻融循环次数的差异显著 ($P<0.05$)。

2.5 TG 酶、CaCl₂对复合凝胶耐蒸煮性的影响

耐蒸煮性是通过受热蒸汽蒸煮加热后凝胶质量损失的大小来反映的。样品的蒸煮成品率越大,说明凝胶的耐蒸煮性越好,凝胶的热稳定性也越强。耐蒸煮性好的凝胶可将其应用到需高温处理的肉制品中,能够减少加工过程中的蒸煮损失,提升产品的出品率。

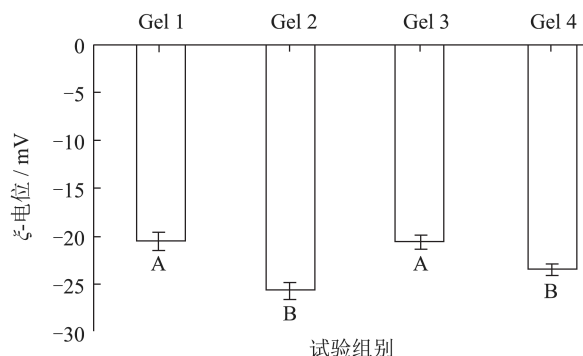
TG 酶、CaCl₂ 对复合凝胶耐蒸煮性的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着蒸煮时间的增加,复合凝胶的蒸煮成品率显著降低 ($P<0.05$)。在四种复合凝胶中, Gel 1 的耐蒸煮性最差,这是因为明胶热稳定性较差,在高温处理过程中,网络结构被破坏,导致明胶出现融化现象。而且在蒸煮过程中结冷胶中的水分也会渗出,导致凝胶网络结构完整性被破坏^[28]。Gel 2、Gel 3 和 Gel 4 的耐蒸煮性显著高于 Gel 1 ($P<0.05$),说明经过 TG 酶、CaCl₂ 处理的复合凝胶热稳定性有所提升。其中 Gel 4 的耐蒸煮性最好,可能是因为经 TG 酶和 CaCl₂ 共同处理的复合凝胶比 TG 酶或 CaCl₂ 单独处理的复合凝胶结构更为致密,孔径更小,热稳定性更好。尚美君^[29]研究发现明胶经单宁酸处理后,两者发生交联反应,使得凝胶的热稳定性显著提高。

图7 TG酶和CaCl₂对复合凝胶耐蒸煮性的影响Fig.7 Effects of TGase and CaCl₂ on the retort resistance of compound gels

注：大写字母不同表示同一蒸煮时间下不同样品的差异显著 ($P < 0.05$), 小写字母不同表示同一样品不同蒸煮时间下差异显著 ($P < 0.05$)。

2.6 TG酶、CaCl₂对复合凝胶 ζ -电位的影响

TG酶、CaCl₂对复合凝胶 ζ -电位的影响如图8所示。由图8可知,四种复合凝胶的 ζ -电位值均为负值,这表明复合凝胶体系内存在负电荷。 ζ -电位绝对值大小排序为:Gel 2>Gel 4>Gel 1>Gel 3,其中Gel 2的 ζ -电位绝对值最大为25.7 mV,这是因为TG酶可以催化蛋白质分子间发生交联,形成异肽键,使蛋白质分子表面的氨基减少,同时暴露出更多负电性较强的羧基和其他酸性官能团,从而使粒子表面负电荷的密度增加。随着负电荷密度的增加,静电斥力提高,这进一步增加了 ζ -电位的绝对值。类似地,刘莹婕等^[30]研究发现TG酶催化明胶交联,使体系内负电荷增多,颗粒之间的静电排斥力增大,从而有利于形成更为坚固的结构。Gel 3为CaCl₂处理的复合凝胶, ζ -电位绝对值最小为17.6 mV,这是因为CaCl₂中的Ca²⁺与凝胶中的负电荷结合,降低了粒子表面的负电荷密度,从而降低了凝胶的 ζ -电位绝对值^[31]。

图8 TG酶和CaCl₂对复合凝胶 ζ -电位的影响Fig.8 Effects of TGase and CaCl₂ on the ζ -potential of compound gels

注：大写字母不同表示不同样品的差异显著 ($P < 0.05$)。

2.7 FT-IR分析

复合凝胶的FT-IR谱图如图9所示。由图9可知,不同处理组的复合凝胶具有相似的吸收峰形状,但强度略有不同。从图9中可以看出复合凝胶在3 430、1 550、1 450、1 250和1 050 cm⁻¹附近处均存在吸收峰。

红外光谱图在3 430 cm⁻¹处有较宽的吸收峰,该峰主要是氢键的伸缩振动吸收以及凝胶中水分的叠加产生的,这是因为样品在经过冷冻干燥后仍含有结合水^[32]。Gel 2、Gel 3、Gel 4在该处的吸收峰明显增强,表明经TG酶、CaCl₂处理复合凝胶中氢键相互作用增强。酰胺I带、酰胺II带和酰胺III带是典型的蛋白质吸收峰,酰胺I带的吸收峰在1 600~1 700 cm⁻¹、酰胺II带的吸收峰在1 500~1 600 cm⁻¹、酰胺III带的吸收峰在1 200~1 350 cm⁻¹。酰胺I带和酰胺II带是对蛋白质二级结构构象改变敏感的两个主要区域。酰胺I带是由C=O键在平面内拉伸产生的,它能弱结合N-H键的面内弯曲和C-N键的面内拉伸^[33]。酰胺II带与N-H弯曲振动和C-N弯曲振动结合的拉伸有关。从图9可以看出,Gel 1、Gel 2、Gel 3、Gel 4在酰胺I带的峰值分别为1 635、1 647、1 645和1 647 cm⁻¹,在酰胺II带的峰值分别为1 554、1 558、1 556和1 557 cm⁻¹。与Gel 1相比,Gel 2、Gel 3和Gel 4的酰胺I带和酰胺II带不仅强度增强,并向更高的波数移动。这表明TG酶、CaCl₂处理加强了羧基和氨基间存在的静电相互作用,使复合凝胶的空间结构发生改变,螺旋结构更加有序,提高了蛋白的交联程度^[34]。在1 050 cm⁻¹附近的吸收峰则与C-O-C键的伸缩振动相关,对比Gel 1的红外光谱图,Gel 2、Gel 3、Gel 4在1 050 cm⁻¹附近的吸收峰略有移动强度明显增强,这可能是因为复合凝胶中的疏水相互作用增强所导致的^[35]。类似地,Bider等^[36]研究发现阿魏酸-含海藻酸双醛-明胶凝胶在经过TG酶和CaCl₂处理后可以使凝胶获得更好的稳定性。

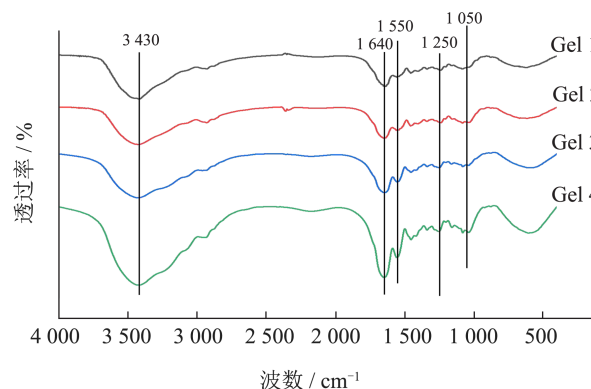


图9 复合凝胶的FT-IR图谱

Fig.9 FT-IR profile of compound gel

2.8 扫描电子显微镜分析

TG 酶、 CaCl_2 对复合凝胶微观结构的影响如图 10 所示。从图 10 中可以看出复合凝胶均呈现交联的网状结构。在 Gel 1 的内部可以观察到网络孔洞不规则、孔隙大小不均匀,孔壁较薄。Gel 2 内部网络孔洞结构呈多边形结构,与 Gel 1 相比,边缘更加光滑,孔壁更厚。这可能是因为 TG 酶诱导凝胶中的蛋白质产生交联,使氢键和共价键发生协同作用导致的^[37]。Gel 3 的网络结构较为有序、均匀,孔壁厚度增加。这可能是添加 CaCl_2 使凝胶内部分子的相互作用增强,孔壁厚度增加,从而导致复合凝胶变得更加具有刚性^[38]。经过 TG 酶和 CaCl_2 共同处理的 Gel 4 凝胶孔隙减小、孔壁变厚,除此之外,可以观察到 Gel 4 凝胶内部有明显增强的骨架结构,这可能是 TG 酶引发的蛋白质交联作用与 Ca^{2+} 诱导的多糖交联相结合,协同增强了凝胶的三维网络结构,形成了更厚的凝胶网络而导致的^[39]。因此, Gel 4 的持水性、冻融稳定性较好,可能与 TG 酶和 CaCl_2 增强了 Gel 4 的凝胶骨架有关。鲍佳彤等^[40]的研究结果也证明添加 TG 酶和 CaCl_2 后凝胶的三维网络结构会变得更紧密。

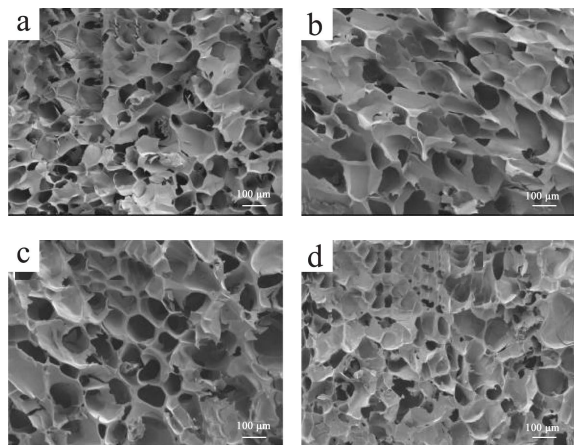


图 10 TG 酶和 CaCl_2 对复合凝胶微观结构的影响

Fig.10 Effect of TGase and CaCl_2 on the scanning electron microscopy of compound gel

注: a 为 Gel 1: 对照组, b 为 Gel 2: TG 酶试验组, c 为 Gel 3: CaCl_2 试验组, d 为 Gel 4: TG- Ca 试验组。

3 结论

本研究探讨了 TG 酶、 CaCl_2 对复合凝胶性质的影响。TG 酶可以增强蛋白质分子间的交联作用,使凝胶结构更为致密,从而提升复合凝胶的持水性、硬度、弹性、咀嚼性及蒸煮成品质率; TG 酶处理还能够提高复合凝胶的 ζ - 电位绝对值,使得凝胶体系中电荷更稳定。 CaCl_2 则可以通过离子桥联和静电屏蔽作用进一步增

强复合凝胶结构的稳定性,降低冻融循环引起的水分损失。而 TG 酶和 CaCl_2 的协同作用增强了凝胶体系内的氢键相互作用和蛋白质交联程度。微观结构研究进一步证实了 TG 酶和 CaCl_2 共同作用减小了复合凝胶的孔隙尺寸,增加了孔壁厚度,使凝胶形成更加致密、规则的三维网状结构。该研究为复合凝胶品质的提升提供了理论依据和数据支持。

参考文献

- [1] BADAR I H, WANG Z Y, LIU H T, et al. Future prospects of high internal phase pickering emulsions stabilized by natural modified biopolymers as a potential fat substitute in meat products [J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 140: 104176.
- [2] UMMUL F, DIRPAN A, ADIANSYAH S. Fat replacers in food system: A focus on ingredients, fabrication methods, and applications in food products [J]. Future Foods, 2024, 10: 100490.
- [3] 王瑞雪,李迎秋. CaCl_2 预处理对 TG 酶诱导的绿豆蛋白凝胶结构特征的影响[J]. 轻工学报, 2023, 38(4): 46-52, 60.
- [4] ZHANG D L, LI L, ZHANG Q, et al. Impact of plant and animal proteins with transglutaminase on the gelation properties of clam Meretrix meretrix surimi [J]. Food Bioscience, 2024, 61: 104915.
- [5] 王成成,孙婉怡,湛胜楠,等. TG 酶-壳聚糖复合改性对鱼明胶凝胶特性的影响及初探[J]. 食品工业科技, 2024, 45(23): 69-75.
- [6] FENG J Q, WANG J, ZHANG T, et al. Independent and combined effects of ultrasound and transglutaminase on the gel properties and *in vitro* digestion characteristics of bay scallop (*Argopecten irradians*) adductor muscle [J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 1185-1194.
- [7] GONG H H, JANG J J, DENG Y S, et al. Effect and mechanism of DC magnetic field combined with calcium chloride on saltiness and flavor enhancement of low salt pork gel [J]. Food Research International, 2023, 173(P1): 113235.
- [8] 王月月,刘莹,姜鹏飞,等. CaCl_2 替代 NaCl 协同海藻酸钠对虾糜凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(2): 32-40.
- [9] ZHAO S M, LIU Y, YANG L, et al. Low-frequency alternating magnetic field and CaCl_2 influence the physicochemical, conformational and gel characteristics of low-salt myofibrillar protein [J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101341.
- [10] LI Q, MENG Z M, HU J R, et al. Impact of Flammulina velutipes polysaccharide on properties and structural changes of pork myofibrillar protein during the gel process in the absence or presence of oxidation [J]. Food Chemistry, 2024, 450: 139300.
- [11] HE K, ZHANG X Z, LI Y, et al. Water-insoluble dietary-fibers from *Flammulina velutipes* used as edible stabilizers for oil-in-water pickering emulsions [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 101: 105519.
- [12] 陈欢,钟洪浩,王鲁峰. TEMPO 氧化-高压均质联用制备柑橘纳米纤维素及其性质表征[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(4): 35-44.
- [13] 席越阳,余秋雨,蒙志明,等. 金针菇纳米纤维素复合凝胶的制备及结构表征[J]. 肉类研究, 2024, 38(2): 1-8.
- [14] RAGNHILD A, SEBASTIEN S, FREDRIK W B, et al. The potential of tempo-oxidized cellulose nanofibrils as rheology

- modifiers in food systems [J]. *Cellulose*, 2019, 26(9): 5483-5496.
- [15] 蔺家成,林涛,魏满瑶,等.凹凸棒对纳米纤维素基气凝胶结构及性能的影响研究[J].*中国造纸学报*,2023,38(3):124-132.
- [16] 孙庆杰,徐子慧,孙琪,等.湿热处理对羟丙基淀粉结构特性及凝胶性能的影响[J].*粮油食品科技*,2024,32(2):37-45,10.
- [17] 毛晴雅,褚俊勇,黄俏茵,等.不同明胶对金枪鱼油O/W乳液及其复合凝聚微胶囊理化特性的影响[J].*中国油脂*,2025,50(3):131-139.
- [18] 刘澜,王富平,陈忠敏,等. Ca^{2+} 交联处理对聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶吸水保水性能和溶蚀率的影响[J].*中国科技论文*,2018, 13(18):2098-2103.
- [19] LAWRENCE A A, MU T H, ZHANG M, et al. Improving sweet potato protein gel properties through ϵ -(γ -glutamy)-lysine isopeptide cross-link catalyzed by transglutaminase [J]. *Food Bioscience*, 2021, 39: 100828.
- [20] GUO R Q, LIU L L, HUANG Y Y, et al. Effect of Na^+ and Ca^{2+} on the texture, structure and microstructure of composite protein gel of mung bean protein and wheat gluten [J]. *Food Research International*, 2023, 172: 113124.
- [21] ZHANG X J, WANG K, HU J Y, et al. Role of a high calcium ion content in extending the properties of alginate dual-crosslinked hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25390-25401.
- [22] LI M Y, HOU X R, LIN L S, et al. Legume protein/polysaccharide food hydrogels: Preparation methods, improvement strategies and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243: 125217.
- [23] 刘静,徐梦洁,张秀梅,等.pH敏感型黄原胶/聚乙烯醇水凝胶的制备与表征[J].*功能材料*,2021,52(8):8088-8093.
- [24] 赵艳丽.超声-TGase交联对乳清蛋白基致冷凝胶特性的影响及凝胶缓释效果研究[D].长春:吉林大学,2022.
- [25] CHEN H J, CHEN F Q, XIAO Q, et al. Structure and physicochemical properties of amphiphilic agar modified with octenyl succinic anhydride [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117031.
- [26] CHEN Y B, ZHU X F, LIU T X, et al. Improving freeze-thaw stability of soy nanoparticle-stabilized emulsions through increasing particle size and surface hydrophobicity [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 404-412.
- [27] ZHA F C, RAO J J, CHEN B C. Plant-based food hydrogels: Constitutive characteristics, formation, and modulation [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2021, 56: 101505.
- [28] LI Y L, QI X, RONG L Y, et al. Effect of gellan gum on the rheology, gelling, and structural properties of thermally induced pea protein isolate gel [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 147: 109379.
- [29] 尚美君.单宁酸、芦丁对马哈鱼和河鲢鱼鱼皮明胶凝胶特性的改善[D].大连:大连工业大学,2019.
- [30] 刘莹婕,夏梦思,戴宏杰,等.不同谷氨酰胺转氨酶交联度对明胶微凝胶Pickering乳液界面性质和流变行为的影响[J].*食品与发酵工业*,2024,50(15):79-86.
- [31] 关琛,李萌,李宁,等. CaCl_2 和 NaCl 诱导对大豆分离蛋白纳米纤维冷凝胶的影响[J].*中国食品学报*,2021,21(12):65-72.
- [32] ZHANG F Y, WANG X C, GUO N, et al. Influence of different pH values on gels produced from tea polyphenols and low acyl gellan gum [J]. *Gels*, 2023, 9(5): 368.
- [33] WANG K N, SUN H, CUI Z H, et al. Synergistic effects of microbial transglutaminase and apple pectin on the gelation properties of pea protein isolate and its application to probiotic encapsulation [J]. *Food Chemistry*, 2024, 439: 13823.
- [34] ZHANG Q, SUN P, XU Z J, et al. Chitin nanocrystals as natural gel modifier for yielding stronger acid-induced soy protein isolate gel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 323: 121446.
- [35] YOU S Y, LI L X, WANG Y B, et al. Interaction mechanism of composite gels of abalone myofibrillar protein, *Nemipterus virgatus* myofibrillar protein and acetylated tapioca starch [J]. *LWT*, 2025, 217: 117386.
- [36] FAINA B, MARTA M, CORINA E C, et al. 3D bioprinting of multifunctional alginate dialdehyde (ADA)-gelatin (GEL) (ADA-GEL) hydrogels incorporating ferulic acid [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 257(P2): 128449.
- [37] HU X B, VATANKHAH M, ZHOU J, et al. Weak hydrogen bonding enables hard, strong, tough, and elastic hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6899-6905.
- [38] WU J, LI C, YUAN J, et al. Mechanism of CaCl_2 modulation of the properties of acyl-modified ovalbumin-myofibrillar protein composite gel [J]. *Food Chemistry*, 2025, 466: 142238.
- [39] TENG W X, YANG Z Q, WANG N, et al. Modulating the textural and structural characteristics of curdlan-potato protein gel with different concentrations [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 149: 109638.
- [40] 鲍佳彤,宁云霞,杨淇越,等.TGase和 Ca^{2+} 联合作用对未经漂洗的革胡子鲶鱼鱼糜凝胶特性的影响[J].*食品科学*,2020,41(14):50-57.