晁玥, 卢秋予, 湛胜楠, 等. 金属盐离子调控糖基化鱼明胶乳液凝胶性能及结构特性研究 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(13): 69−77. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030038
CHAO Yue, LU Qiuyu, ZHAN Shengnan, et al. Research on the Performance and Structural Characteristics of Metal Salt Ion-regulated Sugar-based Fish Gelatin Emulsion Gel[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(13): 69−77. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030038

· 研究与探讨 ·

金属盐离子调控糖基化鱼明胶乳液凝胶性能及结构特性研究

晁　玥, 卢秋予, 湛胜楠, 楼乔明, 黄　涛*
（宁波大学食品科学与工程学院, 浙江宁波 315000）

摘　要: 为开发高品质低盐鱼明胶乳液凝胶制品，本研究系统探究了不同浓度梯度（100、200、400、800 mmol/L）氯化钾（KCl）与氯化钙（$CaCl_2$）对糖基化鱼明胶乳液凝胶的凝胶性能及结构特性的影响。通过粒径、Zeta 电位、质构剖面分析（TPA）、持水力、流变特性及扫描电镜（SEM）等实验分析表明，随着盐离子浓度升高，糖基化鱼明胶乳液凝胶的 Zeta 电位绝对值、凝胶强度、硬度、胶粘性、咀嚼性和持水力均显著降低，粒径增大，且氯化钙对凝胶特性的影响显著高于氯化钾。在高浓度盐离子（800 mmol/L）条件下，乳液凝胶的粘弹性和抗变形能力显著降低，凝胶网络结构疏松，形成受到显著抑制。研究表明，过量盐离子通过竞争性结合蛋白质极性基团削弱氢键，并通过增强离子强度干扰疏水相互作用，抑制蛋白质分子交联，最终导致凝胶网络结构坍塌，从而降低乳液凝胶的性能。

关键词: 糖基化鱼明胶, 凝胶强度, 质构特性（TPA）, 持水力, 盐离子浓度, 粘弹性, 凝胶网络结构
中图分类号: TS254.9　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)13−0069−09
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030038　　本文网刊:

Research on the Performance and Structural Characteristics of Metal Salt Ion-regulated Sugar-based Fish Gelatin Emulsion Gel

CHAO Yue, LU Qiuyu, ZHAN Shengnan, LOU Qiaoming, HUANG Tao*
（College of Food Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315000, China）

Abstract: In the pursuit of developing high-quality low-salt fish gelatin emulsion gel products, this study undertook a comprehensive investigation into the effects of varying concentration gradients of potassium chloride (KCl) and calcium chloride ($CaCl_2$) on the gel properties and structural characteristics of glycosylated fish gelatin emulsion gels. Specifically, the concentration gradients examined were 100, 200, 400, and 800 mmol/L. A multifaceted experimental approach was employed, encompassing analyses of particle size, Zeta potential, texture profile analysis (TPA), water holding capacity, rheological properties, and scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrated that as the salt ion concentration increased, several key parameters exhibited significant changes. The absolute value of Zeta potential, along with gelstrength, hardness, adhesiveness, chewiness, and water holding capacity of the glycosylated fish gelatin emulsion gels, were all markedly reduced. In contrast, the particle size displayed an increasing trend. Furthermore, the impact of $CaCl_2$ on the gel properties was substantially more pronounced than that of KCl. Under conditions of high salt ion concentration (800 mmol/L), the viscoelasticity and deformation resistance of the emulsion gels were significantly compromised. The gel network structure became loosened, and the formation process was considerably hindered. The findings revealed that excess salt ions disrupted hydrogen bonding and hydrophobic interactions, thereby inhibiting protein cross-linking and ultimately leading to a reduction in the properties of the emulsion gels.

收稿日期: 2025−03−05
基金项目: 宁波市青年科技创新领军人才（2023QL038）; 浙江省教育厅一般项目（Y202248913）; 宁波大学高级别科技项目培育（GJPY2025031）。
作者简介: 晁玥（2000−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品贮藏与加工, E-mail: cy15029873164@163.com。
*** 通信作者:** 黄涛（1987−）, 男, 博士, 特聘研究员, 研究方向: 水产品贮藏与加工, E-mail: cdhuangtao@163.com。

Key words: glycosylated fish gelatin; gel strength; textural properties (TPA); water-holding capacity; salt ion concentration; viscoelasticity; gel network structure

鱼明胶(Fish Gelatin, FG)是从鱼类加工副产物中提取的优质蛋白质,因其良好的胶凝性、生物相容性和可降解性,被广泛应用于食品、医药等领域。作为水凝胶基质,鱼明胶可通过热诱导形成三维网络结构,赋予食品特定的质构特性。然而,其固有的热稳定性差(高温易熔融)、凝胶强度弱等缺陷,严重限制了在热加工食品及高要求凝胶制品中的应用。

钠是食品中重要的风味调节剂和质构改良剂,既能为食物提供咸味,又能通过调节渗透压和离子强度影响蛋白质构象,从而改善食物的风味和质地[1]。然而,过量摄入钠盐可能导致高血压、心脏病、肥胖等疾病,严重威胁人类健康[2]。为此,世界卫生组织推荐减少每日盐的摄入量[3],尤其提倡低钠盐食品的消费。在此背景下,开发既能保持食品感官品质又能有效降低钠含量的食品成为食品工业亟需解决的关键问题。当前低钠盐食品开发中,钙盐($CaCl_2$)与钾盐(KCl)因理化性质与 NaCl 相似,成为替代钠盐的优先选择[4]。现有研究表明,金属离子可通过静电屏蔽效应和离子交联作用调控蛋白质凝胶行为,但这些研究仍存在显著局限:一方面多集中于大豆蛋白、乳蛋白等体系,对糖基化鱼明胶的离子响应机制研究匮乏;另一方面过高盐浓度(>400 mmol/L)对凝胶网络的破坏机制尚未系统解析。

乳液凝胶是一种通过乳液或凝胶基质经凝胶化诱导形成的水凝胶,广泛应用于食品及其他领域。乳液凝胶的形成可以通过多种方式诱导,如热诱导、酸诱导、碱诱导、酶诱导和盐诱导等。研究表明,金属离子(如 Ca^{2+}、K^+)的添加能够显著促进蛋白质的凝胶化过程[5]。钙离子(Ca^{2+})通过改变 pH 和离子强度,减少蛋白质之间的静电排斥作用,促进离子交联,从而加速蛋白质聚集并形成凝胶网络,增强凝胶的硬度和弹性模量。然而,过高浓度的钙离子可能导致蛋白质过度聚集,造成凝胶网络的粗糙和结构不稳定[6−7]。而钾离子虽然具有类似的电荷中和作用,但其水合半径较钠离子更小,能更有效地渗透到蛋白质疏水区域,通过调节 β-折叠结构形成影响凝胶强度。

为改善鱼明胶凝胶特性,本研究旨在探讨不同浓度(100、200、400、800 mmol/L)钙盐($CaCl_2$)和钾盐(KCl)对糖基化鱼明胶乳液凝胶功能特性和微观结构的影响,期望为高品质低盐鱼明胶乳液凝胶制品开发提供新思路与方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

氯化钾 上海麦克林生化科技股份有限公司;氯化钙 上海迈瑞尔化学技术有限公司;鱼明胶(B 型) 上海源叶生物科技有限公司;邻苯二甲醛(OPA)、二硫苏糖醇(DTT) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;D(+)-葡萄糖(Glucose, Glu)、盐酸、氢氧化钠、硼砂、十二烷基硫酸钠(SDS) 国药集团化学试剂有限公司;β-环糊精(β-Cyclodextrin, β-CD) 北京索莱宝科技有限公司;大豆油 益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司;其它试剂均为国产分析纯。

HH-8C 型数显恒温磁力搅拌水浴锅 上海舍岩仪器有限公司;XHF-DY 高速分散器 宁波新芝生物科技股份有限公司;TA.XT.Plus 质构分析仪 英国 Stable Micro Systems 公司;TGL-16.5M 高速冷冻离心机 上海卢湘仪离心机仪器有限公司;DHR-2 流变仪 美国 TA Instruments 公司;S-3400N 环境扫描电子显微镜 日本日立公司;Zetasizer Lab 粒度分析仪 英国马尔文帕纳科有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同浓度盐离子的乳液凝胶样品的制备 首先准确配制质量浓度分别为 6.67%(w/v)的鱼明胶溶液、1.6%(w/v)的葡萄糖溶液及 1.6%(w/v)的 β-环糊精溶液。随后将鱼明胶溶液分别与葡萄糖溶液及 β-环糊精溶液按比例混合,确保最终体系中鱼明胶浓度为 5%(w/v),葡萄糖与 β-环糊精浓度均达到 0.4%(w/v)。加入 1.0 mol/L NaOH 溶液调节体系 pH 至 10.0,将混合液置于 50 ℃ 恒温磁力搅拌器中持续反应 2 h。待反应完全后,通过添加适量去离子水将鱼明胶浓度稀释至 4%(w/v),立即转移至冰水浴快速冷却至室温,最终制得糖基化鱼明胶样品,分别标记为 FG-Glu 和 FG-βCD 乳液凝胶。

为探究不同浓度(100、200、400 和 800 mmol/L)的氯化钾和氯化钙溶液对 FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶凝胶特性和结构特性的影响。其中,鱼明胶乳凝胶的制备参照肖欢欢等[8] 的方法,其中未添加盐离子的 FG 乳液凝胶作为空白对照组。

1.2.2 粒径和电位的测定 本研究参考 Wang 等[9] 的方法,并进行适当修改。使用马尔文粒度分析仪测定乳液的粒径和 Zeta 电位。测量时,蛋白质的折射率和吸收参数分别设定为 1.45 和 0.001,水相的折射率和吸收参数分别为 1.33 和 0。在测量前,样品用去离子水按 1∶50 的比例稀释。每个样品均进行三次独立测试,每次测试包括三次采集,每次采集持续 60 秒,结果报告为单个样本的三个读数的平均值±标准偏差。

1.2.3 凝胶强度的测定 将制备好的乳液置于 25 mL 烧杯中,放于 4 ℃ 冰箱中孵育 16~18 h,使其形成凝胶。采用质构仪测定其凝胶强度。测定参数为:测试前、中、后速度均为 1 mm/s;穿透距离为 4 mm;探头为 P/0.5。

1.2.4　质构特性的测定　将乳液凝胶倒入模具中并于 4 ℃ 条件下孵育 16~18 h。取出后将其切成高度、直径分别为 1.5、2.5 cm 的圆柱形胶体, 借助质构仪测定其质构特性。测定参数为: 测试前、中、后速度均为 1 mm/s; 形变量为 40%; 探头为 P/50。

1.2.5　持水力的测定　参考 Luo 等[10] 的方法, 并略作修改。准确称取约 2.5 g 乳液凝胶, 放入 50 mL 离心管中, 在 4 ℃ 下以 10000×g 离心 20 min, 离心前用滤纸去除多余水分, 离心后将试管倒置, 沥干水分, 并对离心后的样品进行称重。WHC 值根据公式(1)计算:

$$WHC(\%) = \frac{W_t}{W_0} \times 100 \qquad 式（1）$$

式中: W_0 为离心前乳液凝胶的原始重量, g; W_t 为离心后乳液凝胶的质量, g。

1.2.6　流变特性的测定　参考 Pei 等[11] 的方法, 并略作修改。使用 DHR-2 流变仪对乳液凝胶进行流变学测定, 对其进行的扫描包括: 应变扫描和频率扫描。选取平板 PP 40, 间隙设置为 1 mm, 测试时的环境温度均设置在 4 ℃。应变幅度在 0.1%~1000% 的条件下测试样品的储能模量 G'、损耗模量 G"; 固定应变为 0.5%, 在频率为 0.1~100 rad/s 的条件下对乳液凝胶进行频率扫描测试。在频率扫描中, 采用 Power-law 模型对乳液凝胶的凝胶特性进行拟合分析:

$$G' = K \times \omega^n \qquad 式（2）$$

式中: K 为幂律常数; n 为频率指数; ω为频率指数。

1.2.7　微观结构分析　使用扫描电子显微镜(SEM)对乳液凝胶的微观结构进行观察。将样品冷冻干燥后喷金, 在加速电压为 10 kV 的条件下观察凝胶的微观形貌。

1.3　数据处理

以上实验均采用平行实验, 并使用平均值±标准差表示。利用 SPSS 26.0 软件对所得数据进行 ANOVA 方差分析, 采用 Duncan 多重检验进行显著性检验分析, 显著水平为 0.05。通过 Origin 2023 版本进行图像分析绘制。

2　结果与分析

2.1　Zeta 电位分析

Zeta 电位是衡量胶体体系中粒子间静电相互作用的关键参数, 也是评估分散体系稳定性的一个重要指标[12]。Zeta 电位反映了乳液的分散稳定性。Zeta 电位绝对值的降低意味着乳液中颗粒间的静电排斥力减弱, 这为后续乳液的聚集和凝胶化过程提供了可能。当 Zeta 电位绝对值显著降低时, 乳液颗粒趋于聚集, 这种聚集现象可能为乳液凝胶的形成提供了基础。

如图 1 所示, 随着盐离子浓度的增加, FG-Glu 和 FG-βCD 乳液的 Zeta 电位的绝对值呈逐渐降低的趋势。在相同浓度下, 添加 KCl 和 $CaCl_2$ 显著影响乳液的电位(P<0.05)。以 $CaCl_2$ 处理为例, 当 Ca^{2+} 浓度升至 800 mmol/L 时, FG-Glu 乳液的 Zeta 电位绝对值从 9.33±1.39 mV 显著降低至 2.30±0.54 mV, FG-βCD 乳液 Zeta 电位绝对值则从 8.36±0.41 mV 显著降低至 2.24±0.51 mV(P<0.05)。类似地, KCl 处理也导致 Zeta 电位绝对值下降, 但幅度小于 $CaCl_2$。以上结果表明高浓度盐离子通过静电屏蔽效应显著削弱了乳液的表面电荷稳定性。这一现象可能与蛋白质包覆的乳液液滴表面电荷与氨基(-NH_2)和羧基(-COOH)基团的电离程度有关。当盐离子浓度增加时, K^+与 COO^-基团结合, Ca^{2+}与 COO^-基团结合, Cl^-与 NH^{3+}基团结合, 进而在高盐浓度下产生离子结合和静电屏蔽效应, 导致 Zeta 电位的绝对值降低[9]。此外, Ca^{2+}对 Zeta 电位的影响大于 K^+, 这可能是因为 Ca^{2+}的化合价是 K^+的两倍。该研究结果与现有文献中的相关研究结果一致[13]。

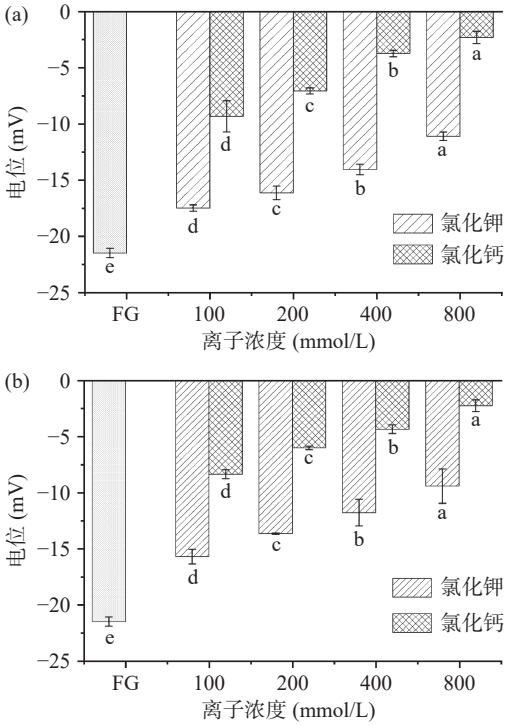


图 1　不同浓度 KCl 和 $CaCl_2$ 对 FG-Glu(a)和 FG-βCD(b)乳液电位的影响

Fig.1　Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on the potential of FG-Glu (a) and FG-βCD (b) emulsions

注: 不同小写字母表示具有显著性差异(P<0.05), 图 2~图 4 同。

2.2　液滴尺寸分析

如图 2 所示, 随着盐离子浓度的增加, 所有乳液液滴粒径呈现出逐步增大的趋势。乳液粒径的增大意味着乳液颗粒间的聚集程度增强, 这与乳液凝胶的凝聚性变化密切相关。粒径增大的同时, 也可能影响乳液的凝胶强度。颗粒间相互作用的增强可以促进乳液的凝胶化, 从而改变凝胶的结构和强度。

当盐离子浓度增加至 800 mmol/L 时, FG-Glu 乳液的粒径分别增大至 1104±84.48 nm(KCl)和 1444.67±38.55 nm($CaCl_2$); FG-βCD 乳液的粒径分

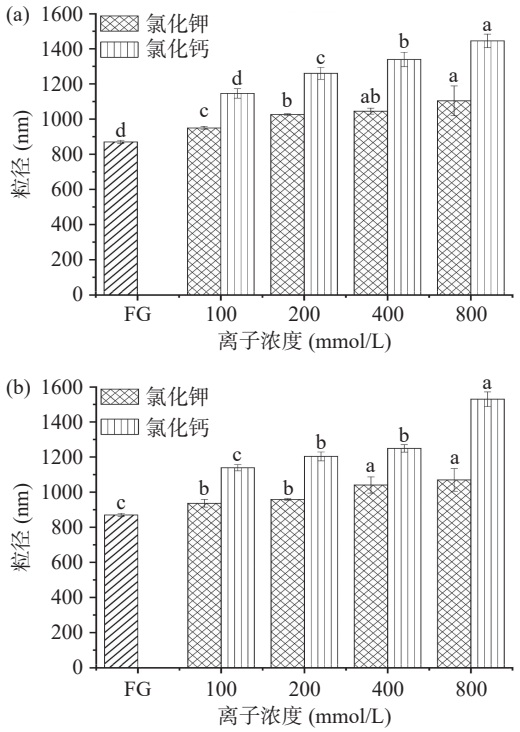


图 2 不同浓度 KCl 和 $CaCl_2$ 对 FG-Glu(a)和 FG-βCD(b)乳液粒径的影响

Fig.2 Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on the particle size of FG-Glu (a) and FG-βCD (b) emulsions

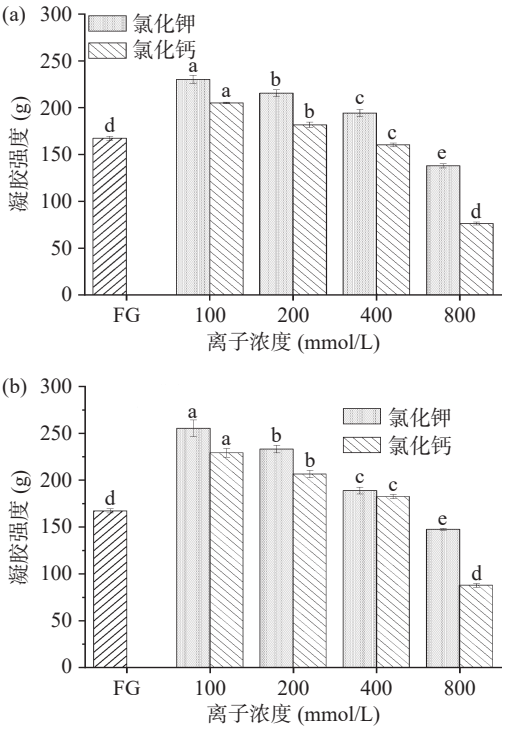


图 3 不同浓度的 KCl 和 $CaCl_2$ 对 FG-Glu(a)和 FG-βCD(b)乳液凝胶凝胶强度的影响

Fig.3 Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on the gel strength of FG-Glu (a) and FG-βCD (b) emulsion gels

别增大至 1069.77±64.84 nm(KCl)和 1530±42.53 nm($CaCl_2$)。这一结果表明,当盐浓度超过 100 mmol/L 时,FG-Glu 和 FG-βCD 乳液发生了聚集现象。这可能是由于高盐浓度下静电屏蔽效应的诱导,使得 FG-Glu 和 FG-βCD 颗粒间的相互作用增强,从而减少了油滴之间的静电排斥力,导致蛋白质聚集[14],同时降低了蛋白质的溶解度[15],从而使乳液粒径增大。进一步分析发现,相较于 KCl,$CaCl_2$ 对乳液粒径的影响更为显著。这可能是由于 $CaCl_2$ 对乳液 pH 的影响较大,pH 的下降会导致表面电位减小,从而减弱乳液滴的静电排斥力。此外,这一现象还可能与盐桥的形成有关[16],类似的研究结果也已被 Keowmaneechai 等[17] 报道。

2.3 凝胶强度分析

不同 K^+、Ca^{2+}浓度对 FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶的凝胶强度影响如图 3 所示。凝胶强度是评估乳液在凝胶化过程中的性能的重要指标。乳液粒径增大时,乳液中的粒子间相互作用加强,这可能会影响乳液的凝胶强度。高盐浓度可能导致乳液粒子聚集,并在乳液凝胶形成过程中干扰蛋白质的稳定性,进一步影响凝胶的强度。

随着 KCl 和 $CaCl_2$ 浓度的增大,FG-Glu 和 FG-βCD 乳液凝胶的凝胶强度逐渐降低(P<0.05)。在 100 mmol/L KCl 浓度下,FG-Glu 和 FG-βCD 乳液凝胶的凝胶强度最大分别为 230.22±4.52 g、255.40±8.97 g,在盐浓度小于 400 mmol/L 时,FG-Glu 和 FG-βCD 的凝胶强度显著高于 FG(P<0.05),这可能是由于 K^+与 Ca^{2+}通过静电屏蔽效应中和蛋白质表面电荷,减少液滴间静电排斥,促进有序聚集,形成更致密的凝胶网络;此外,盐离子通过破坏水化层,暴露蛋白质疏水区域,促进疏水相互作用,从而强化凝胶基质。然而,在 800 mmol/L 盐浓度下,所有糖基化鱼明胶乳液凝胶的凝胶强度均小于 FG 乳液凝胶。这可能是因为盐离子破坏了氢键并干扰疏水相互作用,改变了初始成核位点的形成和蛋白构象,阻止凝胶的形成[18]。其次,K^+和 Ca^{2+}削弱了 FG-Glu、FG-βCD 之间的静电排斥,使得乳液滴聚集,增加乳液的黏度,降低凝胶强度。此外,在相同浓度下,Ca^{2+}对乳液凝胶凝胶强度的消极影响大于 K^+离子,因为在碱性条件下二价阳离子在筛选静电相互作用和与带相反电荷的基团结合方面更有效[19]。其次,过量的 Ca^{2+}浓度增加了鱼明胶的黏度,降低其形成固体凝胶的能力。这与 Huang 等[20] 报道一致,其中过高的 Ca^{2+}浓度降低了低甲氧基果胶修饰鱼明胶凝胶的硬度。当盐浓度高时,盐离子中和蛋白质上的电荷,阻碍凝胶的形成。

2.4 质构特性分析

表 1 展示了不同浓度 K^+和 Ca^{2+}诱导的乳液凝胶在 TPA 测试中的各项质构参数(硬度、粘附性、弹性、内聚性、胶粘性、咀嚼性和回弹性)。结果表明,乳液凝胶的质构特性因 K^+和 Ca^{2+}浓度的变化而有所不同,表明盐离子浓度显著影响乳液凝胶的形成。与未添加盐的 FG 乳液凝胶相比,添加低浓度 K^+与 Ca^{2+}后,FG-Glu 和 FG-βCD 乳液凝胶的硬度、胶粘

表 1　不同浓度的 KCl 和 $CaCl_2$ 对糖基化 FG 乳液凝胶 TPA 的影响

Table 1　Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on TPA of glycosylated FG emulsion gels

样品	盐浓度及种类	硬度(N)	粘附性	弹性(%)	内聚性(%)	胶粘性(N)	咀嚼性(N)	回弹性
FG	–	4.93±0.06^{d}	−0.57±0.21^{b}	0.96±0.02^{ab}	0.91±0.01^{a}	4.47±0.08^{c}	4.27±0.11^{cd}	0.74±0.01^{ab}
FG-Glu	100 mmol/L KCl	6.26±0.06^{a}	−1.05±0.09^{c}	0.93±0.01^{b}	0.89±0.04^{a}	5.56±0.31^{a}	5.19±0.33^{a}	0.74±0.04^{ab}
	200 mmol/L KCl	5.57±0.24^{bc}	−0.66±0.41^{bc}	0.94±0.02^{ab}	0.90±0.02^{a}	5.01±0.34^{b}	4.70±0.25^{b}	0.74±0.03^{ab}
	400 mmol/L KCl	5.39±0.21^{c}	−0.86±0.22^{bc}	0.94±0.01^{ab}	0.90±0.01^{a}	4.87±0.14^{b}	4.56±0.19^{bc}	0.77±0.04^{a}
	800 mmol/L KCl	4.26±0.08^{e}	−0.48±0.13^{ab}	0.95±0.01^{ab}	0.90±0.01^{a}	3.85±0.08^{d}	3.67±0.06^{e}	0.76±0.02^{a}
	100 mmol/L $CaCl_2$	6.15±0.05^{a}	−0.68±0.17^{bc}	0.95±0.01^{ab}	0.91±0.00^{a}	5.58±0.05^{a}	5.31±0.08^{a}	0.76±0.01^{a}
	200 mmol/L $CaCl_2$	5.65±0.09^{b}	−0.83±0.30^{bc}	0.94±0.01^{ab}	0.89±0.01^{a}	5.05±0.05^{b}	4.75±0.08^{b}	0.76±0.01^{a}
	400 mmol/L$CaCl_2$	4.85±0.10^{d}	−0.47±0.05^{ab}	0.96±0.00^{a}	0.89±0.01^{a}	4.32±0.06^{c}	4.15±0.05^{d}	0.75±0.02^{ab}
	800 mmol/L $CaCl_2$	1.87±0.12^{f}	−0.14±0.05^{a}	0.94±0.02^{ab}	0.68±0.05^{b}	1.28±0.16^{e}	1.21±0.17^{f}	0.70±0.05^{b}
FG	–	4.93±0.06^{f}	−0.57±0.21^{ab}	0.96±0.02^{a}	0.91±0.01^{ab}	4.47±0.08^{fg}	4.27±0.11^{e}	0.74±0.01^{ab}
FG-βCD	100 mmol/L KCl	7.18±0.30^{a}	−0.72±0.29^{b}	0.96±0.02^{a}	0.92±0.00^{a}	6.60±0.30^{a}	6.33±0.38^{a}	0.78±0.01^{a}
	200 mmol/L KCl	6.39±0.28^{c}	−0.81±0.29^{b}	0.95±0.02^{a}	0.91±0.00^{ab}	5.82±0.26^{c}	5.51±0.38^{c}	0.78±0.01^{a}
	400 mmol/L KCl	5.37±0.11^{e}	−0.64±0.66^{ab}	0.94±0.03^{a}	0.90±0.00^{ab}	4.85±0.10^{e}	4.56±0.07^{e}	0.74±0.03^{ab}
	800 mmol/L KCl	4.77±0.04^{f}	−0.35±0.14^{ab}	0.97±0.01^{a}	0.92±0.01^{ab}	4.37±0.02^{g}	4.22±0.06^{e}	0.77±0.00^{ab}
	100 mmol/L $CaCl_2$	6.84±0.18^{b}	−0.94±0.03^{b}	0.94±0.01^{a}	0.92±0.01^{a}	6.28±0.20^{b}	5.92±0.24^{b}	0.78±0.01^{a}
	200 mmol/L $CaCl_2$	6.02±0.03^{d}	−0.77±0.42^{b}	0.95±0.02^{a}	0.89±0.03^{b}	5.35±0.20^{d}	5.07±0.29^{d}	0.75±0.03^{ab}
	400 mmol/L $CaCl_2$	5.23±0.07^{e}	−0.74±0.15^{b}	0.94±0.01^{a}	0.90±0.01^{ab}	4.72±0.09^{ef}	4.45±0.08^{e}	0.77±0.01^{ab}
	800 mmol/L $CaCl_2$	2.40±0.10^{g}	−0.10±0.05^{a}	0.97±0.01^{a}	0.76±0.02^{c}	1.83±0.13^{h}	1.77±0.14^{f}	0.73±0.05^{b}

注: 显著性分析为组内分析, 不同的小写字母表示具有显著性差异(P<0.05)。

性和咀嚼性均显著提升(P<0.05)。例如, FG-Glu 在 100 mmol/L KCl 下的硬度和胶粘性分别比 FG 提高了 27.0% 和 24.4%。这一改善可能归因于盐离子通过静电屏蔽效应促进蛋白质有序聚集, 形成更致密的网络结构。在 Ca^{2+}浓度从 100 mmol/L 增加至 800 mmol/L 时, FG-Glu 和 FG-βCD 乳液凝胶的硬度、胶粘性和咀嚼性显著降低(P<0.05)。这一现象可能与 $CaCl_2$ 的过量添加导致蛋白质聚集程度过高有关[21]。与 FG 乳液凝胶相比, 800 mmol/L Ca^{2+}处理的 FG-Glu 硬度和胶粘性分别降低了 62.1% 和 71.4%, 表明过量盐离子破坏了凝胶网络的完整性。胶粘性和咀嚼性的变化与硬度数据一致, Shafiur 等[22] 曾报道, 明胶的胶粘性与硬度密切相关。弹性和回弹性没有显著差异, 表明所有乳液凝胶在压缩后恢复能力相似。粘附性定义为克服产品与特定表面之间吸引力所需的功, 随着盐离子浓度的增加, FG-Glu 乳液凝胶的粘附性有所提升。内聚性通常用来评估凝胶在连续变形过程中维持整体网络结构的能力[23], 随着 Ca^{2+}浓度的增加, FG-βCD 乳液凝胶的内聚性降低, 而 K^{+}对其内聚性未产生显著影响(P>0.05), 这表明该网络的内部完整性较低, Mcintyre 等[24] 的研究结果与此一致。

综上, 金属盐离子对质构特性的影响呈浓度依赖性: 低浓度通过促进蛋白质交联和网络致密化改善质构; 高浓度则因过度聚集和离子屏蔽效应削弱凝胶性能。这一规律为低盐食品开发提供了理论依据。

2.5　持水力分析

持水力是指凝胶基质通过毛细管作用有效固定水分的能力, 是评价胶体食品品质的一个关键指标之一[25]。如图 4 所示, 在高浓度 K^{+}和 Ca^{2+}存在的情况下, 乳液凝胶的持水力产生显著下降, 而在低浓度下, 乳液凝胶的持水力未见明显变化。这一现象可能与盐离子浓度的增加有关, 较高的盐浓度不利于凝胶结构的形成, 削弱了水分子被捕获的能力, 从而导致水分流失和持水力降低。Sok 等[26] 的研究进一步指出, 盐的添加促使水分从凝胶中排出, 进而降低其持水力。此外, 相较于 K^{+}, Ca^{2+}对乳液凝胶持水力的影

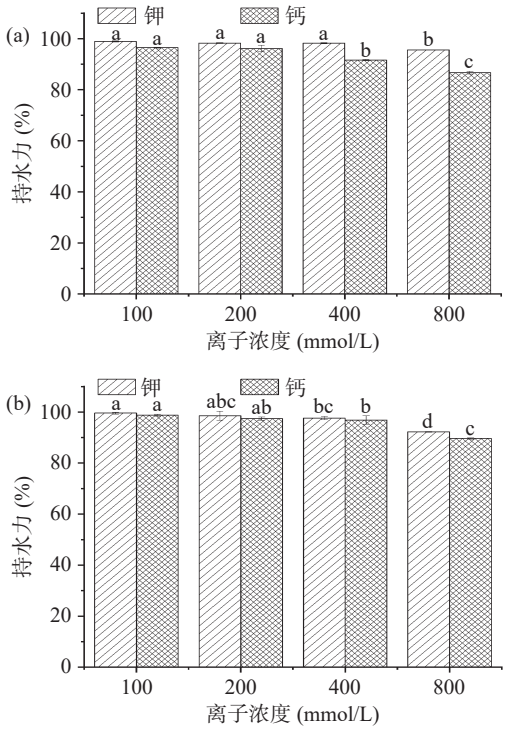


图 4　不同浓度的 KCl 和 $CaCl_2$ 对 FG-Glu(a)和 FG-βCD(b)乳液凝胶持水力的影响

Fig.4　Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on the WHC of FG-Glu (a) and FG-βCD (b) emulsion gels

响更为显著，这可能是由于 Ca^{2+}与蛋白质之间的相互作用更强，能够优先中和蛋白质表面的电荷，从而促进蛋白质的过度聚集，导致蛋白质中水分被挤出，最终降低了凝胶的持水力[25]。

2.6 流变特性分析

2.6.1 应变测试 乳液凝胶的应变测试结果如图 5 所示，在线性粘弹区域内，所有样品的储能模量(G')均大于损耗模量(G")，表明体系呈现典型凝胶态特征，以弹性主导行为为主。临界应变指凝胶网络结构破坏前的最大可逆形变值[27]。实验结果表明，随着离子浓度的增大，乳液凝胶的弹性模量逐渐降低，线性粘弹区间缩短，且临界应变显著减小，例如，FG-Glu 乳液凝胶在 100 mmol/L KCl 下的线性粘弹区间为 12.5%，而 800 mmol/L KCl 时降至 4.8%。这一现象表明，高盐浓度削弱了凝胶网络的刚性和抗变形能力，导致结构稳定性下降[28]。Ca^{2+}对乳液凝胶的弹性模量影响更显著，可能因为 Ca^{2+}作为二价阳离子，通过直接与鱼明胶的羧基(-COO^-)形成离子交联，干扰原有氢键与疏水相互作用的平衡，导致网络结构松散化；而 K^+主要通过静电屏蔽效应间接影响分子间作用力。与 K^+的间接交联相比，Ca^{2+}参与 FG 凝胶的直接交联，Evageliou 等[29] 有类似的研究结果。

2.6.2 频率扫描 通常进行频率扫描以评估凝胶的结构和粘弹性的变化[30]。图 6 为 4 ℃ 条件下乳液凝胶的 G'和 G"随角频率变化的曲线。

随着角频率的逐渐增大，所有样品的 G'和 G"均在增大，且 G'远大于 G"，表明 FG、FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶具有明显的凝胶特征[31]，其网络结构主要由非共价作用(如氢键、疏水相互作用)维持。这与大豆分离蛋白-魔芋葡甘露聚糖混合物[32] 及明胶-刺云实胶混合物[33] 的结果相类似，验证了物理凝胶的普适性；同时，糖基化鱼明胶在盐离子调控下表现出独特响应——钙离子浓度对粘弹性影响显著。随着盐浓度从 100 mmol/L 增大到 800 mmol/L，所有样品的 G'下降，表明乳液凝胶的弹性和黏度降低，表明高盐浓度通过破坏蛋白质交联网络削弱凝胶弹性。此外，随着角频率的增大，添加 Ca^{2+}的样品 G'变化显著，表明 Ca^{2+}对乳液凝胶固体弹性行为有显著影响，过高的 Ca^{2+}浓度抑制凝胶的形成，Wang 等[34] 有类似的研究结果，并且这一结果和 TPA 结果相一致。

此外，利用幂律模型进一步研究了所有样品的动态粘弹性行为。K 值是幂律拟合的常数，可以用来表示凝胶的弹性，指数 n 值表示 G'对 ω 的依赖程度，同时 n 值还可以用来表征形成凝胶结构作用力的性质[35]。当 n>0 时，表示为物理性凝胶，其主要作用力为弱的非共价键；当 n=0 时则表示为化学性凝胶，主要由较强的共价键组成[36]。由表 2 可知，乳液凝胶样品的 n 值大多在 0.02 左右，表明 G'呈现出弱的频率依赖性，说明盐离子诱导的凝胶主要是由氢键、疏水相互作用、离子键等非共价键形成的一种

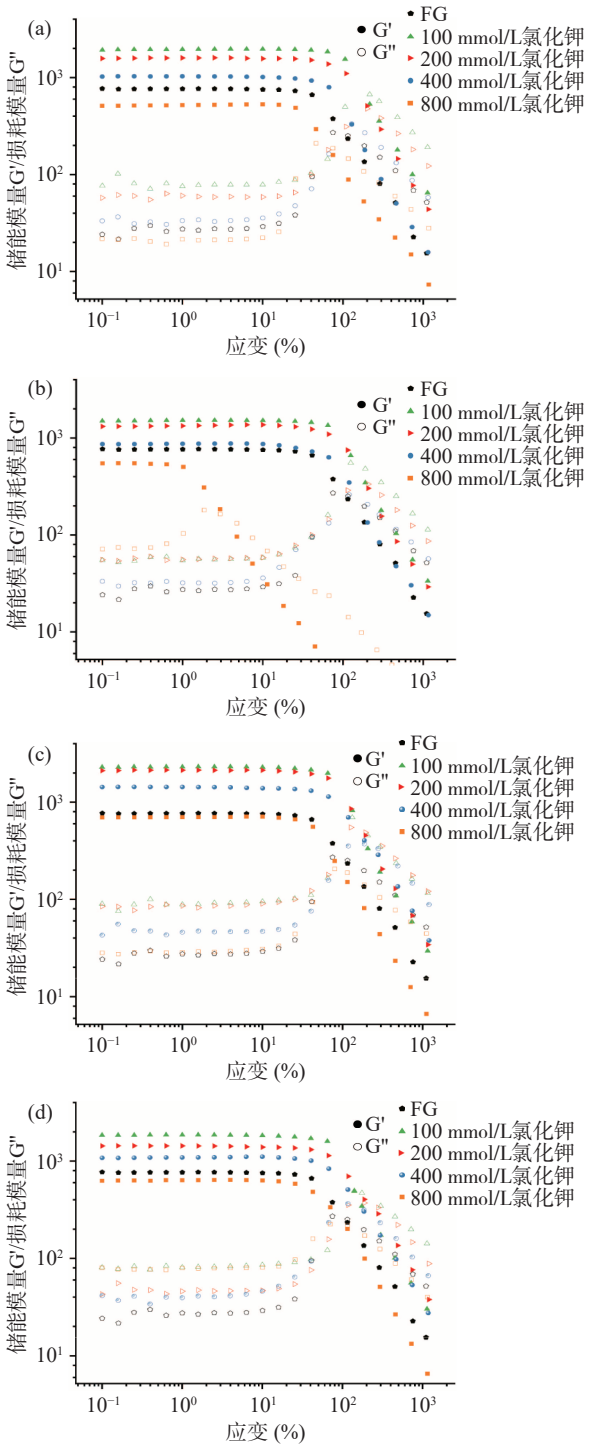


图 5 应变对不同浓度 KCl 和 $CaCl_2$ 处理的糖基化 FG 乳液凝胶 G'和 G"的影响

Fig.5 Effect of strain on G' and G" of glycosylated FG emulsion gels treated with different concentrations of KCl and $CaCl_2$

注：(a)KCl 处理 FG-Glu 乳液凝胶应变测试；(b)$CaCl_2$ 处理 FG-Glu 乳液凝胶应变测试；(c)KCl 处理 FG-βCD 乳液凝胶应变测试；(d)$CaCl_2$ 处理 FG-βCD 乳液凝胶应变测试。

物理性弱凝胶。值得注意的是，低盐浓度(100~200 mmol/L)通过优化静电屏蔽与离子交联(如 Ca^{2+}相互作用羧基)，显著提升幂律常数 K 值(FG-βCD 在 100 mmol/L $CaCl_2$ 下 K=2047.39)，表明凝胶弹性增强；而 800 mmol/L Ca^{2+}使 n 值升至 0.06~0.07，反映网络稳定性下降。这一发现为低盐食品设计中精

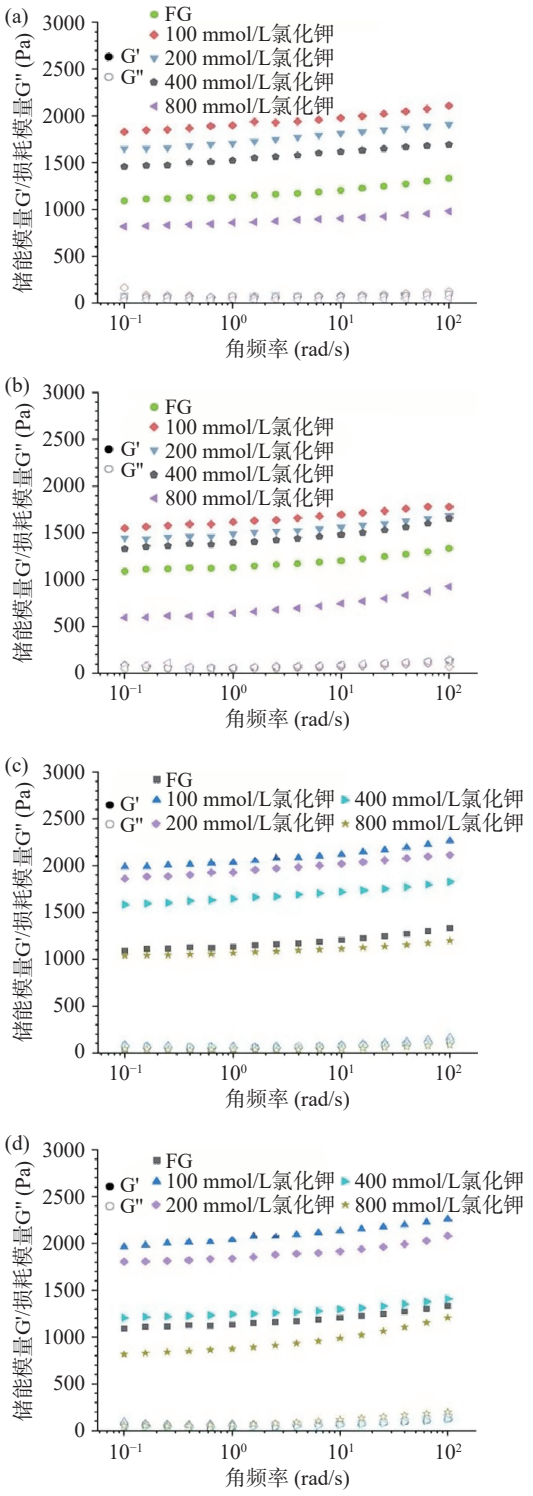


图 6　频率对不同浓度 KCl 和 $CaCl_2$ 处理的糖基化 FG 乳液凝胶 G'和 G"的影响

Fig.6　Effect of frequency on G' and G" of glycosylated FG emulsion gels treated with different concentrations of KCl and $CaCl_2$

注：(a)KCl 处理 FG-Glu 乳液凝胶频率扫描；(b)$CaCl_2$ 处理 FG-Glu 乳液凝胶频率扫描；(c)KCl 处理 FG-βCD 乳液凝胶频率扫描；(d)$CaCl_2$ 处理 FG-βCD 乳液凝胶频率扫描。

准调控凝胶性能提供了理论依据，同时揭示了盐离子浓度梯度对糖基化鱼明胶的双重作用机制。这与 McIntyre 等[24] 利用不同浓度 Ca^{2+}诱导酪蛋白形成乳液凝胶的研究结果类似。

表 2　不同浓度 K^+和 Ca^{2+}对糖基化 FG 乳液凝胶流变性能参数的影响

Table 2　Effect of different concentrations of K^+ and Ca^{2+} on the rheological performance parameters of glycosylated FG emulsion gels

样品	盐浓度及种类	K	n	R^2
FG	–	1144.48	0.03	0.94
FG-Glu	100 mmol/L KCl	1903.71	0.02	0.98
	200 mmol/L KCl	1717.54	0.02	0.99
	400 mmol/L KCl	1530.22	0.02	1.00
	800 mmol/L KCl	858.38	0.02	0.98
	100 mmol/L $CaCl_2$	1619.94	0.02	0.99
	200 mmol/L $CaCl_2$	1494.65	0.02	0.97
	400 mmol/L $CaCl_2$	1403.82	0.03	0.95
	800 mmol/L $CaCl_2$	653.40	0.07	0.96
FG-βCD	100 mmol/L KCl	2047.56	0.02	0.96
	200 mmol/L KCl	1938.03	0.02	1.00
	400 mmol/L KCl	1648.05	0.02	0.99
	800 mmol/L KCl	1070.77	0.02	0.96
	100 mmol/L $CaCl_2$	2047.39	0.02	0.99
	200 mmol/L $CaCl_2$	1853.13	0.02	0.93
	400 mmol/L $CaCl_2$	1246.07	0.02	0.94
	800 mmol/L $CaCl_2$	886.39	0.06	0.95

2.7　微观结构分析

不同盐浓度下（100、200、400 和 800 mmol/L）FG、FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶的微观结构如图 7 所示。在 FG 乳液凝胶样品中观察到一些大的孔洞。同时随着盐浓度的增大，FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶的孔径开始变大，结构变得松散，当添加 800 mmol/L

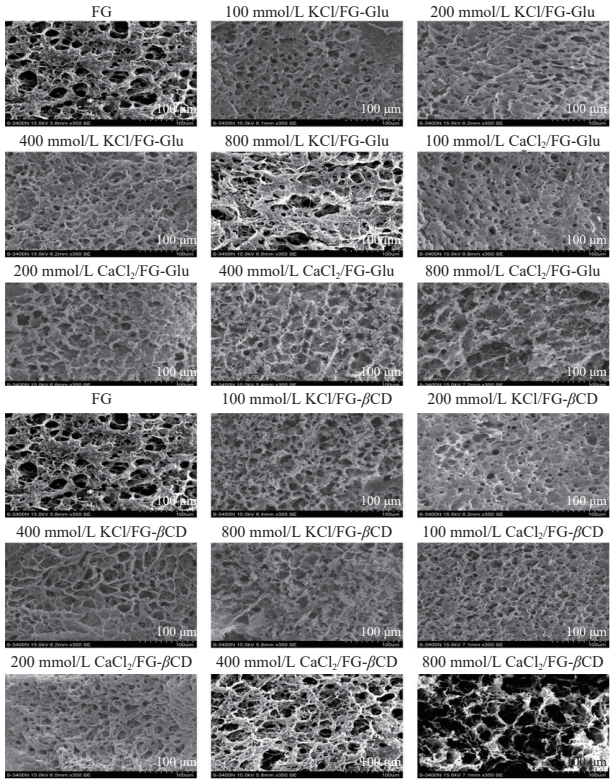


图 7　不同浓度 KCl 和 $CaCl_2$ 对糖基化 FG 乳液凝胶微观结构的影响

Fig.7　Effect of different concentrations of KCl and $CaCl_2$ on the microstructure of glycosylation FG emulsion gels

$CaCl_2$, FG-Glu 乳液凝胶样品的微观结构呈破碎状态, 样品松软不成形。这可能是因为, 过高的盐浓度导致盐析作用[37]。其次, 与对照组相比, 添加较低浓度(100、200 mmol/L)盐离子的 FG-Glu、FG-βCD 乳液凝胶的孔径更小, 结构更均匀, 这与凝胶强度数据相一致。低浓度 Ca^{2+}促进 FG 乳液凝胶的交联, 增强凝胶的强度, 使凝胶具有更致密的网络结构。

3 结论

本研究系统探究了 100~800 mmol/L 浓度范围内氯化钾(KCl)与氯化钙($CaCl_2$)对糖基化鱼明胶乳液凝胶(FG-Glu/FG-βCD)性能的影响。结果表明: 低盐浓度(100~200 mmol/L)可显著提升凝胶性能, 与未添加盐的 FG 乳液凝胶相比, FG-Glu 和 FG-βCD 在 KCl 或 $CaCl_2$ 存在下的凝胶强度、硬度、咀嚼性及持水力均明显提高, 微观结构显示更致密的三维网络。然而, 当盐浓度升至 400 mmol/L 以上时, 凝胶性能急剧劣化, 其中 800 mmol/L $CaCl_2$ 使 FG-Glu 硬度降低 62.1%、持水力下降 28.3%, 流变学频率指数(n 值)升至 0.06~0.07, 微观结构呈现孔径增大与网络疏松化, FG-Glu 样本甚至发生结构破碎。盐离子类型对比显示, Ca^{2+}对性能的影响显著强于 K^+(如 800 mmol/L 时粒径增幅: Ca^{2+}>38.8%, K^+>17.3%), 且 400 mmol/L 被确定为凝胶性能的临界阈值。本研究建立了金属盐离子浓度与糖基化鱼明胶乳液凝胶性能的定量关系, 明确 100~200 mmol/L 为最优浓度窗口, 为低钠高稳定性鱼明胶基食品开发提供了理论支撑。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] BUSCH J L H C, YONG F Y S, GOH S M. Sodium reduction: Optimizing product composition and structure towards increasing saltiness perception[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 29(1): 21−34.

[2] 陈旭, 陈惠敏, 伍久林, 等. 基于人体必需金属盐替代的低钠盐肌原纤维蛋白凝胶特性和作用机理[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 25−33. [CHEN Xu, CHEN Huimin, WU Jiulin, et al. Characterization of low-sodium myofibrillar protein gels with substitution of human essential metal salts and their mechanisms of action[J]. Food Science, 2023, 44(6): 25−33.]

[3] HEBISHY E, DU H, BRITO-OLIVEIRA T C, et al. Saltiness perception in gel-based food systems (gels and emulsion-filled gels)[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2025, 65(3): 457−474.

[4] WANG Ji, HUANG Xuhui, ZHANG Yuying, et al. Effect of sodium salt on meat products and reduction sodium strategies: A review[J]. Meat Science, 2023, 205: 109296.

[5] ZENG L Q, LEE J, JO Y J, et al. Effects of micro- and nano-sized emulsions on physicochemical properties of emulsion–gelatin composite gels[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108537.

[6] LIN L, WONG M, DEETH H C, et al. Calcium-induced skim milk gels using different calcium salts[J]. Food Chemistry, 2018, 245: 97−103.

[7] YU Jie, WANG Yong, LI Dong, et al. Freeze-thaw stability and rheological properties of soy protein isolate emulsion gels induced by NaCl[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 123: 107113.

[8] 肖欢欢, 耿虎林, 楼乔明, 等. 葡萄糖和 β-环糊精糖基化改善鱼明胶乳液凝胶的凝胶特性[J]. 食品工业科技, 2025, 46(17): 78−86. [XIAO Huanhuan, GENG Hulin, LOU Qiaoming, et al. Glucose and β-cyclodextrin glycosylation improving the gelling properties of fish gelatin emulsion gels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(17): 78−86.]

[9] WANG Xufeng, ZENG Maomao, QIN Fang, et al. Enhanced $CaSO_4$-induced gelation properties of soy protein isolate emulsion by pre-aggregation[J]. Food Chemistry, 2018, 242: 459−465.

[10] LUO Yongxue, WANG Kexin, PAN Rui, et al. Physicochemical properties and *in vitro* digestion behavior of emulsion gels stabilized by rice bran protein aggregates: Effects of heating time and induction methods[J]. Food Research International, 2023, 170: 112976.

[11] PEI Zhisheng, WANG Huibo, XIA Guanghua, et al. Emulsion gel stabilized by tilapia myofibrillar protein: Application in lipid-enhanced surimi preparation[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134424.

[12] ASLAN D, DOGAN M. The influence of ultrasound on the stability of dairy-based, emulsifier-free emulsions: Rheological and morphological aspect[J]. European Food Research and Technology, 2018, 244(3): 409−421.

[13] DOĞAN M, GÖKSEL S M, ASLAN T D. Effect of salt on the inter-relationship between the morphological, emulsifying and interfacial rheological properties of O/W emulsions at oil/water interface[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 275: 109871.

[14] TAHA A, AHMED E, HU T, et al. Effects of different ionic strengths on the physicochemical properties of plant and animal proteins-stabilized emulsions fabricated using ultrasound emulsification[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 58: 104627.

[15] RAHMATI N F, KOOCHEKI A, VARIDI M, et al. Adsorption of Speckled Sugar bean protein isolate at oil-water interface: Effect of ionic strength and pH[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 1179−1189.

[16] CUI H H, LIU Q H, McCLEMENTS D J, et al. Development of salt- and gastric-resistant whey protein isolate stabilized emulsions in the presence of cinnamaldehyde and application in salad dressing[J]. Foods, 2021, 10(8): 16.

[17] KEOWMANEECHAI E, McCLEMENTS D J. Effect of $CaCl_2$ and KCl on physiochemical properties of model nutritional beverages based on whey protein stabilized oil-in-water emulsions[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(2): 665−671.

[18] TONG L, KANG X Z, FANG Q, et al. Rheological properties and interactions of fish gelatin–κ-carrageenan polyelectrolyte hydrogels: The effects of salt[J]. Journal of Texture Studies, 2022, 53(1): 122−132.

[19] KULMYRZAEV A, SIVESTRE M P C, McCLEMENTS D J. Rheology and stability of whey protein stabilized emulsions with high $CaCl_2$ concentrations[J]. Food Research International, 2000, 33(1): 21−25.

[20] HUANG Sheng, TU Zongcai, SHA Xiaomei, et al. Gelling properties and interaction analysis of fish gelatin–low-methoxyl pectin system with different concentrations of Ca^{2+}[J]. LWT, 2020, 132: 109826.

［21］ JIA Dan, YOU Juan, HU Yang, et al. Effect of $CaCl_2$ on denaturation and aggregation of silver carp myosin during setting[J]. Food Chemistry, 2015, 185: 212−218.
［22］ SHAFIUR R M, AL-MAHROUQI A I. Instrumental texture profile analysis of gelatin gel extracted from grouper skin and commercial (bovine and porcine) gelatin gels[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2009, 60(sup7): 229−242.
［23］ ALAVI F, EMAM-DJOMEH Z, SALAMI M, et al. Effect of microbial transglutaminase on the mechanical properties and microstructure of acid-induced gels and emulsion gels produced from thermal denatured egg white proteins[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 153: 523−532.
［24］ McINTYRE I, O′SULLIVAN M, O′RIORDAN D. Altering the level of calcium changes the physical properties and digestibility of casein-based emulsion gels[J]. Food & Function, 2017, 8(4): 1641−1651.
［25］ DENG Chunyang, SHAO Yaoyao, XU Mingsheng, et al. Effects of metal ions on the physico-chemical, microstructural and digestion characteristics of alkali-induced egg white gel[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105956.
［26］ SOK L V L, REMONDETTO G E, SUBIRADE M. Cold gelation of β-lactoglobulin oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(2): 269−278.
［27］ MAVRAKIS C, KIOSSEOGLOU V. The structural characteristics and mechanical properties of biopolymer/mastic gum microsized particles composites[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(5): 854−861.
［28］ ZHANG Zhenzhen, CHEN Xiaoyu, LIU Xinshuo, et al. Effect of salt ions on mixed gels of wheat gluten protein and potato isolate protein[J]. LWT, 2022, 154: 112564.
［29］ EVAGELIOU V, KARANTONI M, MANDALA I, et al. Compression of gellan gels. Part I: Effect of salts[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(5): 1076−1080.
［30］ CHEN Long, TIAN Yaoqi, BAI Yuxiang, et al. Effect of frying on the pasting and rheological properties of normal maize starch[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 85−95.
［31］ HU Y Y, LI C M, REGENSTEIN J M, et al. Preparation and properties of potato amylose-based fat replacer using super-heated quenching[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 223: 115020.
［32］ REN Y Q, WEI L, HAO Y J, et al. Effect of variation in basic emulsion structure and polysaccharide content on the physicochemical properties and structure of composite-based emulsion gels as cube fat mimetics[J]. Food Chemistry, 2024, 434: 137450.
［33］ ZHANG Jinsong, WANG Guojing, LIANG Qing, et al. Rheological and microstructural properties of gelatin B/Tara gum hydrogels: Effect of protein/polysaccharide ratio, pH and salt addition[J]. LWT, 2019, 103: 108−115.
［34］ WANG Wenjie, SHEN Mingyue, LIU Suchen, et al. Gel properties and interactions of *Mesona blumes* polysaccharide-soy protein isolates mixed gel: The effect of salt addition[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 192: 193−201.
［35］ 王旭峰, 于梦勤, 王振忠, 等. 基于两步法研究盐离子预聚集对大豆分离蛋白凝胶性的影响[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(1): 65−75. ［WANG Xufeng, YU Mengqin, WANG Zhenzhong, et al. Effect of pre-aggregation with different salt ions on gel properties of soy protein isolate based on two-step gelation method [J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(1): 65−75.］
［36］ AROGUNDADE L 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.
［37］ WANG Y R, YANG Q, LI-SHA Y J, et al. Structural, gelation properties and microstructure of rice glutelin/sugar beet pectin composite gels: Effects of ionic strengths[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128956.