史欣昱, 王莹莹, 刘书来, 等. 基于双网络策略改善冷冻鱼糜凝胶冻融品质 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(6): 88−95. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030397

SHI Xinyu, WANG Yingying, LIU Shulai, et al. Improving the Freeze-thaw Quality of Frozen Surimi Gel Based on the Dual Network Strategy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(6): 88−95. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030397

· 研究与探讨 ·

基于双网络策略改善冷冻鱼糜凝胶冻融品质

史欣昱[1,2,3], 王莹莹[1,2,3], 刘书来[1,2,3], 丁玉庭[1,2,3,4], 周绪霞[1,2,3], 朱士臣[1,2,3,*]

（1.浙江工业大学食品科学与工程学院, 浙江杭州 310014;
2.全省深蓝渔业资源绿色低碳高效开发重点实验室, 浙江杭州 310014;
3.国家远洋水产品加工技术研发分中心（杭州）, 浙江杭州 310014;
4.漳州市食品科学研究院, 福建漳州 363000）

摘　要: 针对冷冻鱼糜凝胶制品冻融过程中凝胶品质劣化、营养成分损失、加工特性降低等问题，本研究分别基于谷氨酰胺转氨酶（Transglutaminase，TGase）/可得然胶与肌原纤维蛋白间的共价/非共价交联作用，制备了具有双网络微结构的鱼糜凝胶，并从凝胶特性变化和冰晶形态演变等角度，研究了双网络鱼糜凝胶的冻融稳定性。结果表明：TG/C 双网络鱼糜凝胶（TGase/Curdlan，0.4% TG 酶+1% 可得然胶）的凝胶强度和持水性经 5 次冻融循环后降幅最小，分别为 24.38% 和 9.29%，显著低于对照组（35.46%、16.44%）。此外，TG/C 双网络鱼糜凝胶内部冰晶尺寸小、数量少且分布均匀；差示扫描量热分析结果表明，TG/C 双网络鱼糜凝胶具有最低的可冻结水含量和凝胶共晶点，表明基于双网络结构调控的微结构抑冰策略能够减缓冰晶生长诱导的凝胶品质劣变，增强其冻融稳定性。本研究结果可为鱼糜凝胶制品高质冻存提供理论参考。

关键词: 鱼糜凝胶, 双网络, 冻融稳定性, 冷冻保护, 凝胶强度

中图分类号: TS254.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)06−0088−08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025030397　　本文网刊:

Improving the Freeze-thaw Quality of Frozen Surimi Gel Based on the Dual Network Strategy

SHI Xinyu[1,2,3], WANG Yingying[1,2,3], LIU Shulai[1,2,3], DING Yuting[1,2,3,4], ZHOU Xuxia[1,2,3], ZHU Shichen[1,2,3,*]

（1.College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2.Zhejiang Key Laboratory of Green, Low-carbon and Efficient Development of Marine Fishery Resources, Hangzhou 310014, China;
3.National R&D Branch Center for Pelagic Aquatic Products Processing (Hangzhou), Hangzhou 310014, China;
4.Food Science Research Institute of Zhangzhou, Zhangzhou 363000, China）

Abstract: Given to the quality deterioration, nutrients loss and the reduction of processing characteristics of frozen surimi gels, the present study was conducted to prepare surimi gels with a dual-network microstructure based on the TGase-induced covalent cross-linking of MP and the non-covalent interaction of curdlan with myofibrillar proteins. Additionally, the freeze-thaw stability of the dual-network surimi gels was further investigated in terms of gel strength, WHC, rheological properties, and ice crystal morphology. The results suggested that the gel strength and WHC of the TG/C dual-network surimi gels (0.4% TGase and 1% curdlan) showed the smallest decreases of 24.38% and 9.29% after five freeze-thaw cycles, respectively, compared with control group. In addition, the TG/C dual-network surimi gels showed a small size and

收稿日期: 2025−04−01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目（LZ25C200003, LQ21C200006）;“十四五”国家重点研发计划重点专项（2024YFD2401901）;浙江省属高校基本科研业务费专项资金（RF-A2024005）;浙江省“三农九方”科技协作计划（2023SNJF067）;2024 国家级大学生创新训练计划项目（202410337059）;2025 年浙江省大学生科技创新活动计划（2025R403A037）。

作者简介: 史欣昱（2004−）（ORCID: 0009−0000−2136−3618）, 男, 本科, 研究方向: 水产品低温加工与贮藏, E-mail: 15088779642@163.com。

*** 通信作者:** 朱士臣（1990−）（ORCID: 0000−0001−6895−559X）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品低温加工与贮藏, E-mail: zhusc@zjut.edu.cn。

uniformly distribution of the ice crystals. Differential calorimetric analysis indicated that the TG/C dual-network surimi gels had the lowest freezable water content and gel eutectic point, which demonstrated that the microstructure ice suppression strategy based on the dual-network structure modulation could slow down the ice crystal growth-induced deterioration of the gel quality, and enhance the freeze-thawing stability of the gel. The results of this study can provide theoretical references for the development and design of high-quality surimi gels with stable freeze-thaw quality.

Key words: surimi gel; dual network; freeze-thaw stability; cryoprotection; gel strength

鱼糜凝胶制品因营养价值高、口感好等特点，深受消费者青睐。冷冻是鱼糜凝胶制品主要贮存方式之一。但由于冷冻过程温度波动的不可控性，极易导致冰晶重结晶现象，进而使得鱼糜凝胶结构破坏、氧化加剧及凝胶品质下降[1]。因此，提高鱼糜凝胶的冻融稳定性对于高质量鱼糜凝胶制品开发具有重要意义。添加抗冻剂是提升冷冻鱼糜凝胶冻融品质的主要手段之一[2]。但随着人们消费观念的改变，对高品质、无磷添加冷冻鱼糜制品的需求旺盛。而目前抗冻剂潜在的安全风险及其对产品风味品质的不利影响成为制约高品质鱼糜制品开发的关键。如蔗糖等糖类会带入高热量及甜味而导致肥胖、龋齿等，且不适于糖尿病患者食用；多聚磷酸盐的摄入存在加重高血压或慢性肾病等风险[3−4]。因此，开发一种安全高效的鱼糜凝胶制品新型冰晶调控技术至关重要。

通过微观结构调控以限制水分子迁移及水/冰相转变过程是提高水凝胶抗冻特性的有效途径。例如，Yang 等[5] 使用聚羟基脂肪酸酯的自交联特性形成致密交联网络并通过和明胶的相互作用抑制冰晶生长，制备具有良好抗冻性能的水凝胶。双网络凝胶由于多层网络的构筑与协同能够显著提升凝胶力学特性，成为改善凝胶品质的主要手段之一。双网络凝胶概念首次由 Gong 等[6] 在 2003 年提出，是由第一层刚而脆共价网络及第二层为软而韧的非共价网络组成。双网络凝胶第一层网络可在受较大应力时牺牲断裂以耗散一定的能量，而第二层网络为凝胶提供韧性和弹性，从而提升了凝胶的力学特性[7]。相较于单网络凝胶，双网络凝胶的机械性能和韧性有了明显的提升，在生物组织工程等领域应用较为广泛[8]。因此，双网络凝胶优异的力学特性及致密的网络结构有望抑制冰晶重结晶及冷应力，从而提升凝胶的冻融稳定性。

谷氨酰胺转氨酶（TG 酶）是改善蛋白结构及品质的常见用酶，可在常温下催化肌原纤维蛋白形成 ε-(γ-谷氨酰胺)-赖氨酸共价键[9]，增强鱼糜凝胶内部网状结构的交联。而可得然胶作为一种凝结多糖，其水合和填充效应也已广泛应用于蛋白凝胶机械性能的改善[10]。与琼脂相似，低温加热条件下可得然胶形成热可逆凝胶，但高温加热使其内部三螺旋构象向单螺旋转变，并通过氢键与疏水作用与蛋白交联，形成结构稳定的热不可逆凝胶。二者协同作用，在鱼糜形成凝胶的多段热加工过程中促进双网络结构的形成。具体来说，第一段低温（40 ℃）热加工过程中，TG 酶的共价交联作用构建刚性较强的肌原纤维蛋白的共价网络；而第二段高温（90 ℃）热加工过程中，可得然胶与肌原纤维蛋白间的非共价作用有助于韧性较强的第二层网络结构形成。本课题组前期研究结果表明，基于 TG 酶和可得然胶与肌原纤维蛋白间的共价/非共价作用制备的具有双网络结构的鱼糜凝胶制品表现出较好的凝胶特性[11]，但双网络鱼糜凝胶的冻融稳定性需进一步研究。因此，本研究在前期制得的双网络鱼糜凝胶基础上，进一步研究了双网络鱼糜凝胶在不同冻融循环过程中凝胶强度、持水性、流变学特性的变化规律，并从冰晶形态分布，可冻结水含量等角度探究双网络鱼糜凝胶的冰晶抑制作用，旨在为高品质的冷冻鱼糜凝胶制品开发与设计提供理论参考。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

冷冻鱼糜　浙江兴业集团有限公司提供，根据 ISO23855:2021《冷冻鱼糜规范》，鱼糜等级为 SSA 级，凝胶强度≥700 g·cm，水分≤76%，杂点≤10 点/5 g，保存于冰箱中（−40 ℃）备用；TG 酶（活性 100 U/g）　中国广西南宁庞博生物工程有限公司；食品级可得然胶　中国河南省迈宏生物技术有限公司；胶原蛋白肠衣（Φ 22 mm）　淄博黄河龙生物工程有限公司；其余试剂皆为分析纯。

CR21GII 型高速冷冻离心机、Regulus 8100 场发射扫描电子显微镜　日本日立公司；HH-1 型数显恒温水浴锅　江苏金坛区江南仪器厂；TA-XT2i 型物性测试仪　英国 Stable Micro System 公司；TA HR-20 旋转流变仪、DSC25 差示扫描量热仪　美国 TA Instruments 公司；X′TRA 型 X 射线衍射仪　荷兰 PANalytical X′Pert 公司；HR2850 飞利浦打浆机　珠海经济特区飞利浦家庭电器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　鱼糜凝胶的制备　取 4 份各 200 g 冷冻鱼糜，4 ℃ 半解冻后切成约 1 cm×1 cm×1 cm 小块放入打浆机内，斩拌 1 min。将溶解在冰水中的盐（2.5%，w/w）加入均匀的鱼糜中，使用水分测定仪测定并调整冰水添加量至水分 80%，斩拌 1 min。控制 TG 酶的添加量为 0.4%，将 1%（w/w）的可得然胶加入鱼糜溶胶中，标注为 TG/C，采用单独添加可得然胶（1%）或 TG 酶（0.4%）制备单网络鱼糜凝胶，分别标注为 C 和 TG，未添加组为对照组（Control），混合物斩拌 1 min。将斩拌后的鱼糜溶胶灌入直径为 22 mm 的胶原蛋白肠衣中，排尽气泡后两端扎紧，然后采用两段式加热，

在 40 ℃ 下加热 1 h, 在 90 ℃ 下加热 30 min, 随即冰水冷却。然后置于−18 ℃ 冷冻 20 h, 于 4 ℃ 解冻 4 h, 作为一个冻融循环(Freeze-thaw cycle), 对所有样品进行 0~5 次的冻融循环(FT0~FT5)[11]。

1.2.2 凝胶强度的测定 将制备的鱼糜凝胶切成均匀的圆柱体(Φ 22 mm×20 mm), 在室温下平衡 30 min 后, 取适量样品, 采用 TA-XT Plus 质构仪进行凝胶强度的测定, 每组样品平均测定 6 次并取平均值。具体实验参数如下: 使用 P/0.5 探头测定凝胶强度。将凝胶以 1 mm/s 的速度压缩到原有高度的 50%, 触发力为 5 g。记录破断力和破断距离, 凝胶强度由破断力与破断距离相乘得到。

1.2.3 持水性的测定 参考 Descallar 等[12] 的方法并稍作修改。取适量鱼糜凝胶样品均匀切碎, 放进垫入三层滤纸的 50 mL 离心管中, 准确称量离心管和滤纸的质量记为 m_0, 再称取 3 g 左右的鱼糜凝胶样品放置于滤纸中, 称取质量为 m_1, 在 4 ℃、10000 r/min 下离心 10 min。离心完毕后, 准确称量离心后的鱼糜凝胶质量为 m_2。每组进行 4 组重复试验, 持水性(WHC, %)以如下公式计算:

$$WHC(\%) = \frac{m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \text{式（1）}$$

1.2.4 动态流变特性的测定 参考 Chen 等[13] 的方法并稍作修改。将适量双网络鱼糜样品放置于平台上, 使用配备平行板(直径=25 mm, 间隙距离=1 mm)的流变仪测定其动态黏弹性。测定条件为: 在 1% 的低应变幅度(线性黏弹性区域内), 0.1~10 Hz 的频率扫描范围监测记录储能模量(G')和损耗模量(G")随频率变化的曲线。

1.2.5 冻融稳定性 参考潘超[14] 的方法并稍作修改。称量 10 mg 左右样品, 密封在铝制坩埚中, 并以空坩埚作为对照。具体参数如下: 扫描范围为−40~20 ℃, 升温速率为 5 ℃/min, 降低至−40 ℃ 时保持 1 min, 最后以同样的速率升高到 20 ℃。整个过程在干燥 N_2 中进行, 底座吹扫气速率: 350 mL/min。记录升温曲线, 并根据公式得出结晶温度和可冻结水含量, 可冻结水含量(F_w, %)计算公式如下所示:

$$Fw(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta_{fus} H_m \times W_A} \times 100 \quad \text{式（2）}$$

其中, ΔH_m 为样品吸热焓(J/g); $\Delta_{fus} H_m$ 为纯水熔化焓峰值(333.3 J/g); W_A 为样品含水率(g/g)。

1.2.6 微观结构 采用场发射扫描电子显微镜处于 10 kV 的加速电压下分析凝胶的微观结构。首先将样品切成 2~3 mm 厚度的小块, 用 2.5% 戊二醛溶液固定 24 h, 除去固定液后用磷酸缓冲液(0.1 mol/L, pH7.2)漂洗 3 次, 每次 10 min。缓冲液冲洗过后的鱼糜凝胶样品使用超纯水浸泡 1 h, 然后依次在 50%、70%、80%、90% 和 100%(v/v)的乙醇中进行梯度洗脱, 每次 15 min, 最后将处理好的鱼糜凝胶样品冻干。冻干后的样品用导电双面胶固定于样品台, 经溅射仪喷金后, 置于扫描电镜下观察。

1.2.7 X 射线衍射 参考 Wu 等[15] 的方法并稍作修改。使用 X 射线衍射仪对经过冷冻干燥处理后的鱼糜凝胶进行 X 射线衍射测量, 2θ 扫描范围为 5°~80°, 扫描速率为 2°/min。

1.2.8 冰晶形态观察 通过伊红染色观察鱼糜凝胶内部的冰晶分布。首先, 在−20 ℃ 下用冷冻切片机将鱼糜凝胶样品切成 5 μm 厚的切片。切片后的鱼糜凝胶样品用 37%(v/v)福尔马林固定, 50%(v/v)乙醇脱水后, 用伊红染色, 接着用 70%、80%、90%、95% 和 100%(v/v)乙醇依次脱水。最后, 在 40 倍光学显微镜上观察鱼糜凝胶样品切片。

1.3 数据处理

采用 Excel 2016 进行数据整理, 分别采用 origin 2022 和 IBM SPSS Statistics 26.0 统计软件进行绘图设计与数据分析; 实验数据采用方差分析(ANOVA)和 Duncan 多重检验, 不同字母表示样品在 $P<0.05$ 水平上存在显著差异。

2 结果与分析

2.1 冻融处理对双网络鱼糜凝胶特性的影响

2.1.1 鱼糜凝胶强度分析 凝胶强度是衡量鱼糜凝胶品质的重要指标。冻融处理对鱼糜凝胶强度的影响如图 1 所示。所有组的凝胶强度随冻融循环次数的增加显著下降($P<0.05$), 这或许是由于冰晶的生长也会通过力学效应破坏鱼糜凝胶的网络结构, 进而降低其凝胶强度。此外, 蛋白质中结合水的相转变过程会诱导蛋白质变性从而导致凝胶特性降低[16−17]。但不同组别间的冻融稳定性有明显差异。与未冻融处理的鱼糜凝胶相比, 经 5 次冻融循环处理后, C 组、TG 组和 TG/C 组的鱼糜凝胶强度分别下降 43.13%、33.38% 和 24.38%, 双网络 TG/C 组下降程度最低。可能是由于 TG 酶诱导蛋白质间共价交联作用及可得然胶分子与肌原纤维蛋白间的氢键相互作用稳定

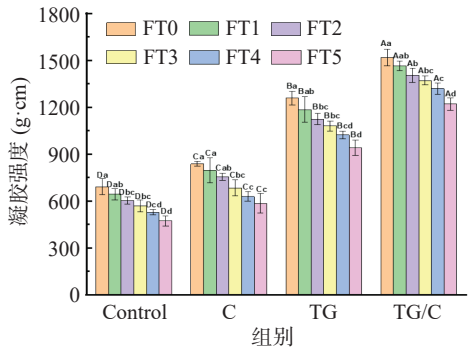


图 1 鱼糜凝胶 5 次冻融循环中凝胶强度的变化

Fig.1 Changes in gel strength of surimi gels during five freeze-thaw cycles

注: 不同小写字母表示同组样品在不同冻融循环处理次数间差异显著($P<0.05$), 不同大写字母表示同一冻融循环次数下不同组样品间差异显著($P<0.05$), 图 2 同。

了肌原纤维蛋白构象的冻融稳定性[18]。此外，形成的双网络结构使得凝胶网络的孔隙变小，形成紧密坚固的三维网络[19]，可能抑制了冰的重结晶过程。同时，双网络凝胶中的第一层网络也可能通过断裂以耗散能量，从而减缓冰晶诱导的凝胶强度劣化，提高鱼糜凝胶的冻融稳定性。朱琳等[20]也得出了相同的结论，双网络结构凝胶相较于单网络而言，其机械强度和韧性都有提高，这主要是由于强对称结构的双层网络相互缠结和互穿的结果。

2.1.2　鱼糜凝胶持水性分析　当温度降低到冰点以下时，凝胶网络中含有的自由水冻结膨胀成冰晶，破坏凝胶网络结构，导致水分子流失[21−22]。TG 酶和可得然胶对鱼糜凝胶冻融循环过程中凝胶持水性的影响如图 2 所示。随着冻融循环次数的增加，鱼糜凝胶的持水能力呈现逐渐降低的趋势，这可能是因为冻融循环过程中，温度波动导致鱼糜凝胶体系中的水分发生水/冰相变过程，冰的重结晶现象会进一步破坏鱼糜凝胶网络结构，从而降低鱼糜凝胶的持水能力[23]。与空白组相比，TG/C 组鱼糜凝胶中的双网络结构对于减缓冻融循环过程中凝胶水分丧失的能力显著，经五次冻融循环处理后，TG/C 组的鱼糜凝胶的持水性仅下降了 9.29%，显著低于空白对照组的 16.44%，C 组的 11.75% 和 TG 组的 10.16%（P<0.05）。这可能是因为 TG 酶通过加强氨基酸侧链的交联以及可得然胶与蛋白质分子间的氢键作用所形成的双网络结构孔隙较小，有效留存自由水的同时增强了鱼糜凝胶对冰晶诱导网络结构损伤的抵抗能力[24−25]。鱼糜凝胶在冻融循环过程中凝胶强度和持水性的变化趋势表明，TG 酶和可得然胶形成的双网络结构对于凝胶冷冻品质的保护作用，与 Sun 等[26]通过外源性添加葱白多糖等抗冻剂提高凝胶品质的效果无显著差异，且降低了因摄入抗冻剂导致的健康风险，为凝胶制品高质冻存提供理论参考。

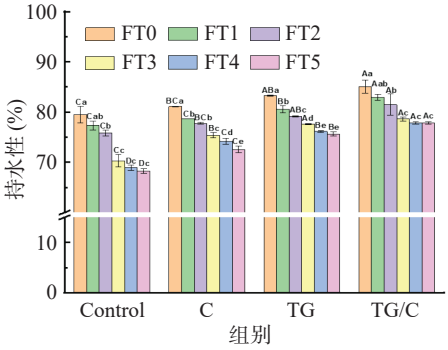


图 2　鱼糜凝胶 5 次冻融循环中持水性的变化

Fig.2　Changes in water holding capacity of surimi gels during five freeze-thaw cycles

2.1.3　鱼糜凝胶动态流变分析　动态流变频率扫描通常用来表征凝胶的黏弹性[27]，通过测定储能模量，可以获得双网络鱼糜样品在冻融循环过程中黏弹性的变化趋势，从而判断双网络结构对于鱼糜凝胶冻融稳定性的影响。图 3 为各组样品经冻融循环处理后的动态流变曲线。由图 3 可知，TG/C 组在多个冻融循环处理中皆表现出最高的储能模量，其次是 C 组和 TG 组，但均明显高于空白对照组。随着冻融循环次数的增加，各组的储能模量均呈现逐渐降低的趋势。其中空白对照组的储能模量在第 4 次冻融循环

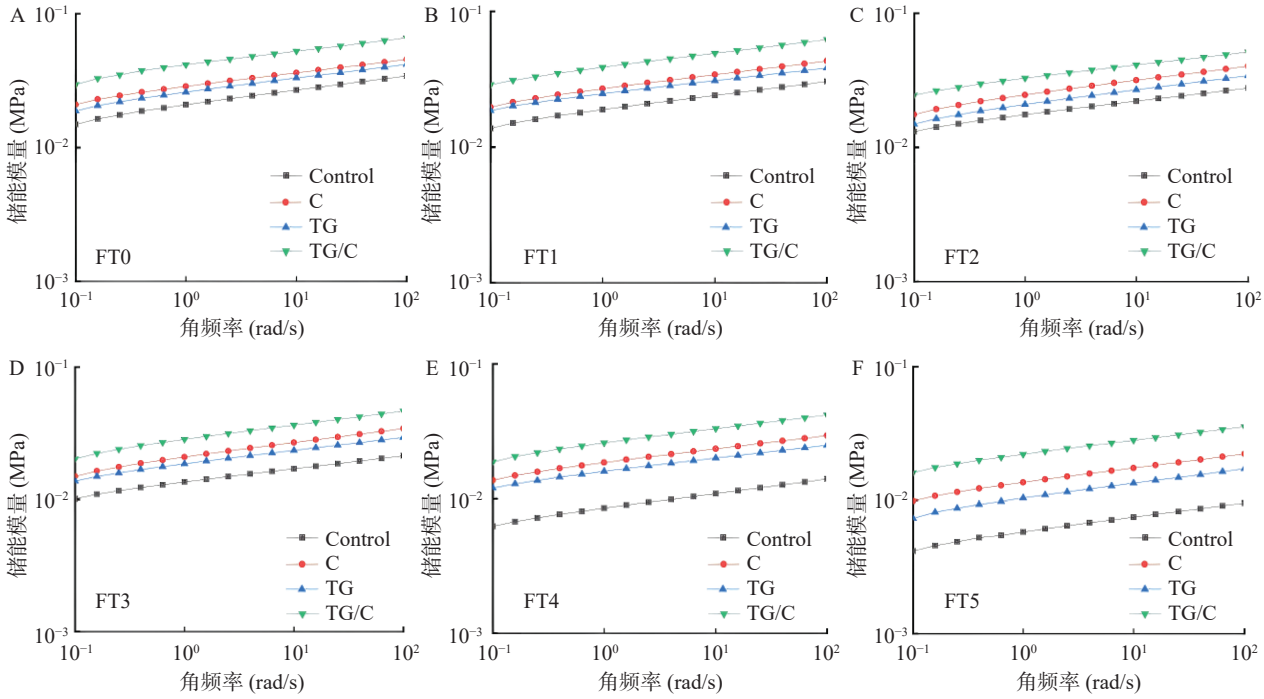


图 3　鱼糜凝胶 5 次冻融循环中流变学特性的变化

Fig.3　Changes in rheological properties of surimi gels during five freeze-thaw cycles

注：A~F 分别表示 0~5 次冻融循环。

后明显降低，C 组和 TG 组仅在第 5 次冻融循环储能模量才出现明显降低，而 TG/C 组在整个冻融循环处理过程中储能模量均没有明显降低，以上结果表明 TG/C 双网络结构比单一网络拥有更强的冻融稳定性，且对冻融循环处理过程中凝胶的黏弹性有显著保护效果。而 Muyonga 等[28] 的研究指出，黏弹性的稳定可能抑制水分子之间的聚合，延迟冻藏过程中冰晶的形成，以此获得更好的冻融稳定性。

2.2 双网络鱼糜凝胶冻融稳定性分析

2.2.1 鱼糜凝胶冻结特性分析 差示量热法可模拟鱼糜凝胶的冻融循环过程以表征鱼糜凝胶冻结特性。在降温冻结过程中明显的放热峰对应于鱼糜凝胶中冰晶的形成，放热峰对应的温度为鱼糜凝胶的凝胶冻结点。鱼糜凝胶的冻融过程热焓曲线如图 4 所示，凝胶共晶点如表 1 所示。TG 酶及可得然胶单网络鱼糜凝胶的凝胶共晶点与对照组相比显著降低（$P<0.05$），分别下降了 13.14% 和 9.60%，TG/C 双网络鱼糜凝胶具有最低的凝胶冻结点，为−14.58 ℃，相较于对照组降低了 19.80%，表明 TG/C 双网络结构能够抑制冰晶的形成。共晶点的降低与可得然胶及 TG 酶双交联效应有关：可得然胶的热不可逆性，可能使其在凝胶化过程中将加热时释放的或游离的水截留在鱼糜凝胶网状结构内，形成更强的氢键体系[29−30]，而 TG 酶可能促进了肌原纤维蛋白相互交联，形成更加紧密的蛋白凝胶网络，从而阻止自由水的损失[31]。更强的氢键体系表现为水分子之间的键合更为紧密，而更致密的网络结构具有更强的持水能力，二者共同抑制凝胶体系中水/冰相变过程，限制鱼糜凝胶内部

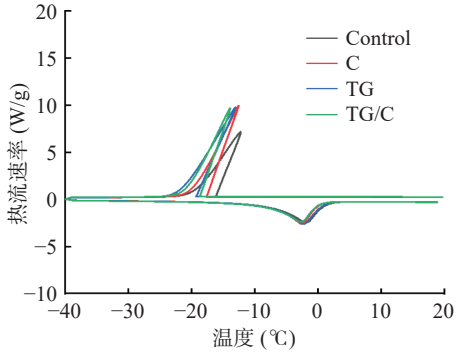


图 4 鱼糜凝胶冻融循环 5 次后冻融稳定性的变化

Fig.4 Changes in freeze-thaw stability of surimi gels subjected to five freeze-thaw cycles

表 1 鱼糜凝胶冻融循环 5 次后冻融特性的变化

Table 1 Changes in freeze-thaw properties of surimi gels subjected to five freeze-thaw cycles

组别	ΔH(J/g)	自由水含量(%)	凝胶共晶点
Control	−163.95±6.15^{c}	61.90±2.32^{a}	−12.17±0.09^{a}
C	−145.31±0.08^{b}	53.76±0.03^{b}	−13.34±0.35^{b}
TG	−142.22±2.84^{b}	51.24±1.02^{b}	−13.77±0.18^{bc}
TG/C	−125.68±3.57^{a}	44.34±1.26^{c}	−14.58±0.48^{c}

注：不同小写字母表示冻融循环5次的同一测定指标下不同组样品间差异显著（$P<0.05$）。

冰晶的形成和生长。从表 1 数据中可以发现，与对照组相比，C 组、TG 组和 TG/C 组凝胶的热焓值更高且具有更低的自由水含量，分别降低了 13.15%、17.22% 和 28.37%，其中双网络结构 TG/C 组具有最低的自由水含量。这些自由水在冻融循环中，会形成小冰晶并通过积聚迁移等重结晶过程形成锐利的大冰晶，导致凝胶网络破坏及力学特性降低[32−33]。而 TG/C 双网络结构可能限制了水分子的移动以及冰晶的相变过程，凝胶内部的自由水含量降低，也因此提高了冻融稳定性。Liu 等[34] 的研究同样证明，可通过强氢键的形成干扰水分子的氢键网络结构，从而抑制凝胶网络中冰晶的形成。

2.2.2 鱼糜凝胶微观结构分析 采用扫描电镜分析冻融处理对鱼糜凝胶微观结构的影响。图 5 为鱼糜凝胶经冻融处理的微观结构。如图 5 所示，对照组鱼糜凝胶表面粗糙、结构破坏，存在较多不规则孔隙，经 5 次冻融循环后，蛋白凝胶网络的孔隙逐渐变大。这可能是由于冻融循环过程中由于冰的重结晶现象产生的大且锐利的冰晶，使蛋白质凝胶三维网状结构遭到挤压和破坏，导致凝胶网络结构出现不可逆的机械损伤。与之相比，添加可得然胶的 C 组经 5 次冻融循环生成的孔隙较小，TG 组表面结构光滑孔隙减少，TG/C 组拥有紧密网络，且鲜有孔洞，在冻融循环后仍能保持相对规则的凝胶网络。TG 诱导交联形成的光滑致密网络和可得然胶的填充效应[35] 制得的网络之间发生协同作用，共同抑制 TG/C 凝胶网络中冰晶形成对鱼糜微观结构的破坏作用。Li 等[36] 的研究同样观察到了由于双网络交联导致的凝胶微观结构改变，具体表现为孔洞尺寸的减小。

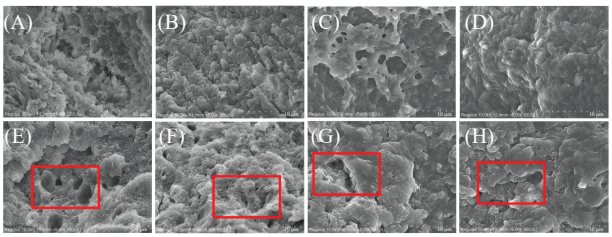


图 5 鱼糜凝胶冻融循环 5 次后微观结构的变化（5000×）

Fig.5 Changes in microstructure of surimi gels subjected to five freeze-thaw cycles (5000×)

注：(A)~(D)分别为未冻融的对照组、C 组、TG 组、TG/C 组；(E)~(H)分别为冻融循环 5 次的对照组、C 组、TG 组、TG/C 组。

2.2.3 鱼糜凝胶 XRD 谱图分析 X 射线衍射（XRD）技术是表征固体凝胶内部晶体结构特征的关键分析手段。图 6 为冻融鱼糜的 XRD 光谱，所有样品均在 2θ=20°区间附近显示出一个较宽的谱带特征，反映了肌原纤维蛋白的无定形结构。其中 C 组、TG 组和 TG/C 组 XRD 谱图的峰宽度之间并无显著差异，代表不同组别鱼糜凝胶具有相似的内部晶体结构。然而，各组样品的峰强度仍有细微差别。与未经过冻融处理的鱼糜凝胶相比，冻融循环过程引起各组

鱼糜凝胶在 2θ=20°峰强度的升高，表明肌原纤维蛋白的结晶度增加，这可能是蛋白质分子链在反复冻融过程中重排引起的[37]，且添加了 TG 酶和可得然胶的双网络鱼糜凝胶在 2θ=20°处的峰强度相较于对照组明显降低，说明 TG 酶的交联作用和可得然胶的氢键等非共价作用促进了凝胶内部有序网络的形成并能在冻融循环过程中保护肌原纤维蛋白的蛋白构象稳定性，防止蛋白质分子链聚集重排变性，从而减少了无定形结构。

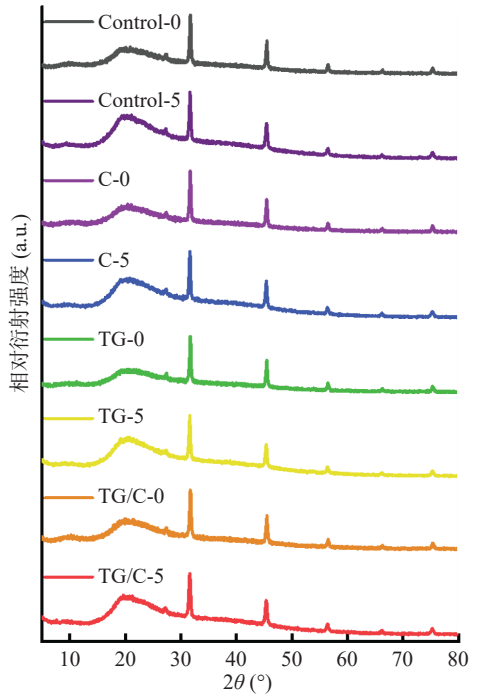


图 6　鱼糜凝胶冻融循环 5 次前后 XRD 谱图的变化

Fig.6　Changes in XRD patterns of surimi gels subjected to five freeze-thaw cycles

2.2.4　鱼糜凝胶冰晶形态分析　冰晶的大小和均匀度对于凝胶制品的品质至关重要，冰晶生长产生的力学效应会对鱼糜凝胶结构造成不可逆转的破坏[38−40]。图 7 为冻融循环五次后鱼糜凝胶通过伊红染色观察其内部的冰晶形态变化（白色区域）情况。如图 7 所示，四组鱼糜凝胶的冰晶大小和形态都存在明显的差异。对照组的鱼糜凝胶生成了大且不规则的锐利冰晶，对凝胶网络造成损伤，影响冷冻鱼糜凝胶制品的冻藏品质。与对照组相比，C 组与 TG 组的冰晶较小，且分布相对均匀，TG/C 组双网络鱼糜凝胶冰晶数量最少且分布均匀，凝胶网络结构完整且间隙最小。这些结果表明致密的双网络凝胶结构可能具有限制冰晶重结晶的能力，通过抑制冰晶之间积聚迁移的现象减缓冻融循环处理对鱼糜凝胶持水性的不利影响。

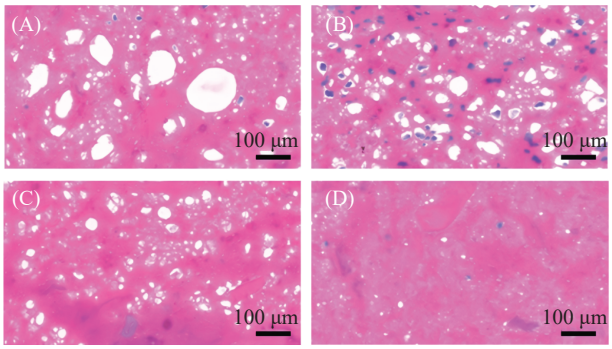


图 7　鱼糜凝胶冻融循环 5 次后冰晶形态的变化（40×）

Fig.7　Changes in ice crystal morphology of surimi gels subjected to five freeze-thaw cycles (40×)

注：（A）~（D）分别为对照组、C 组、TG 组、TG/C 组的冰晶形态示意图。

3　结论

肌原纤维蛋白与 TG 酶和可得然胶间的共价/非共价作用促进了鱼糜凝胶双网络微结构形成。双网络鱼糜凝胶具有最低的可冻结水含量和凝胶共晶点，生成的交互双网络结构限制了水分的迁移以及冰晶的生长，从而减少冻融期间冰的重结晶对鱼糜凝胶网状结构和内部肌原纤维蛋白的破坏。经 5 次冻融处理后，双网络鱼糜凝胶的凝胶强度、持水性、储能模量显著高于对照组（P<0.05），且微观结构层面具有较少的冰晶和机械损伤。本研究结果可为鱼糜凝胶制品高品质冷冻贮藏提供理论参考。

© 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] YANG Fujia, JIANG Wenting, CHEN Xu, et al. Investigation on the quality regulating mechanism of antifreeze peptides on frozen surimi: From macro to micro[J]. Food Research International, 2023, 163: 112299.

[2] FENG Xiao, YU Xi, YANG Yuling, et al. Improving the freeze-thaw stability of fish myofibrils and myofibrillar protein gels: Current methods and future perspectives[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144: 109041.

[3] LEMOS W J F J, SANTINELLO D, MOHAMMADZADEH S, et al. Polyphosphate in food systems: Their roles and applications in foods and contribution to sustainable processing practices[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024, 152: 104696.

[4] 朱士臣, 俞杰航, 金燕, 等. 鱼鳞明胶对鱼糜肌原纤维蛋白的冷冻保护作用及其机制[J]. 食品科学, 2022, 43(24): 16−24. [ZHU Shichen, YU Jiehang, JIN Yan, et al. Cryoprotective effect and mechanism of fish scale gelatin on surimi myofibrillar proteins [J]. Food Science, 2022, 43(24): 16−24.]

[5] YANG Jia, SUN Xiangbin, KANG Qiong, et al. Freezing-tolerant and robust gelatin-based supramolecular conductive hydrogels with double-network structure for wearable sensors[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106879.

[6] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15(14): 1155−1158.

[7] XU Xiaowen, JERCA V V, HOOGENBOOM R. Bioinspired double network hydrogels: From covalent double network hydrogels *via* hybrid double network hydrogels to physical double net-

work hydrogels[J]. Materials Horizons, 2021, 8(4): 1173−1188.
[8] LI Liqing, WU Panwang, YU Fei, et al. Double network hydrogels for energy/environmental applications: Challenges and opportunities[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(17): 9215−9247.
[9] LIANG Guijiang, CHEN Wenpu, WANG Zhaojun, et al. Hydrogel structure of soy protein and gelatin dual network based on TGase cross-linking[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 162: 110990.
[10] YUAN Meng, FU Gang, SUN Yumei, et al. Biosynthesis and applications of curdlan[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 273: 118597.
[11] ZHU Shichen, WANG Yingying, DING Yicheng, et al. Improved texture properties and toughening mechanisms of surimi gels by double network strategies[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 152: 109900.
[12] DESCALLAR F B A, MATSUKAWA S. Change of network structure in agarose gels by aging during storage studied by NMR and electrophoresis[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 116497.
[13] CHEN Feng, TANG Ziqing, LU Shaoping, et al. Fabrication and mechanical behaviors of novel supramolecular/polymer hybrid double network hydrogels[J]. Polymer, 2019, 168: 159−167.
[14] 潘超. 天然渗透压调节剂在细胞冷冻保存中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2018. [PAN Chao. The study of natural osmoprotectants as novel cryoprotectants[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.]
[15] WU Dan, LIN Quanquan, SINGH H, et al. Complexation between whey protein and octenyl succinic anhydride (OSA)-modified starch: Formation and characteristics of soluble complexes[J]. Food Research International, 2020, 136: 109350.
[16] DAO H M, SAHAKIJPIJARN S, CHROSTOWSKI R, et al. Entrapment of air microbubbles by ice crystals during freezing exacerbates freeze-induced denaturation of proteins[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2022, 628: 122306.
[17] ZHANG Yuemei, KIM Y H B, PUOLANNE E, et al. Role of freezing-induced myofibrillar protein denaturation in the generation of thaw loss: A review[J]. Meat Science, 2022, 190: 108841.
[18] CAO Yungang, HAN Xinrui, YUAN Fang, et al. Effect of combined treatment of L-arginine and transglutaminase on the gelation behavior of freeze-damaged myofibrillar protein[J]. Food & Function, 2022, 13(3): 1495−1505.
[19] YANG Jia, LI Yu, ZHU Lin, et al. Double network hydrogels with controlled shape deformation: A mini review[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56(19): 1351−1362.
[20] 朱琳, 陈强, 徐昆. 高强度双网络水凝胶的增韧机理[J]. 化学进展, 2014, 26(6): 1032−1038. [ZHU Lin, CHEN Qiang, XU Kun. Toughening mechanisms of high strength double network hydrogels[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(6): 1032−1038.]
[21] LUO Xiaoying, HUANG Kang, LEI Yuelei, et al. Effects of freezing on quality attributes of surimi gels with various cross-linking degrees using MTGase: Quantitative analysis based on the ice crystals, network structure, and taste substances[J]. Journal of Food Engineering, 2024, 371: 111975.
[22] SHI Haibo, ZHANG Mengxin, LIU Xiaochen, et al. Improved qualities of salt-reduced tilapia surimi by adding konjac glucomannan: Insight into the edible traits, gel properties and anti-freezing ability[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 153: 109971.
[23] 洪思琦, 任超, 杜明, 等. 冻融循环对海湾扇贝内收肌肌原纤维蛋白理化特性及凝胶特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(20): 1−8. [HONG Siqi, REN Chao, DU Ming, et al. Effects of freeze-thaw cycles on physicochemical properties and gel properties of myofibrillar proteins in adductor muscle of bay scallops[J]. Food Research and Development, 2023, 44(20): 1−8.]
[24] 张靖铭, 冯旸旸, 时平茹, 等. 谷氨酰胺转氨酶催化交联对肌原纤维蛋白凝胶特性影响的研究进展[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 293−302. [ZHANG Jingming, FENG Yangyang, SHI Pingru, et al. Research progress on effect of transglutaminase-induced cross-linking on gel properties of myofibrillar protein[J]. Food Science, 2024, 45(5): 293−302.]
[25] 于晶超, 赵冰, 王守伟, 等. 可得然胶对肌原纤维蛋白理化和凝胶性质的影响[J]. 中国食品学报, 2022, 22(3): 27−38. [YU Jingchao, ZHAO Bing, WANG Shouwei, et al. Effect of curdlan on the physicochemical and gel properties of myofibrillar protein[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(3): 27−38.]
[26] SUN Xiaoyue, LI Qing, DING Ning, et al. Cryoprotective effect of fistular onion stalk polysaccharide on frozen surimi derived from bighead carp: Physicochemical properties and gel quality during storage[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 148: 109404.
[27] CACCAVO D, CAVALLO R, ABRAMI M, et al. Dynamometric measurements of hydrogels' mechanical spectra[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(29): 50702.
[28] MUYONGA J H, COLE C G B, DUODU K G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*)[J]. Food Chemistry, 2004, 86(3): 325−332.
[29] 赵春波, 李苗云, 余小领, 等. 可得然胶对低盐猪肉乳化肠保水率和质构特性的调控[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(11): 126−131. [ZHAO Chunbo, LI Miaoyun, YU Xiaoling, et al. Regulation of the water holding rate and texture characteristics of low-salt pork sausage by curdlan[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(11): 126−131.]
[30] 曲卓婷, 梁赢, 刘玫, 等. 可得然胶对冻融循环处理冷冻熟面质构特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(6): 33−38. [QU Zhuoting, LIANG Ying, LIU Mei, et al. Effect of curdlan on textural properties of frozen cooked noodles treated by freeze-thaw cycles[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2021, 42(6): 33−38.]
[31] LI Jinling, MUNIR S, YU Xiaoyue, et al. Double-crosslinked effect of TGase and EGCG on myofibrillar proteins gel based on physicochemical properties and molecular docking[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128655.
[32] 谭明堂, 王金锋, 谢晶. 水产品中冰晶重结晶机理及控制方法的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(19): 343−349. [TAN Mingtang, WANG Jinfeng, XIE Jing. Progress in the mechanism and control methods of ice recrystallization in frozen aquatic products[J]. Food Science, 2021, 42(19): 343−349.]
[33] KUMAR P K, RASCO B A, TANG Juming, et al. State/phase transitions, ice recrystallization, and quality changes in frozen foods subjected to temperature fluctuations[J]. Food Engineering Reviews, 2020, 12(4): 421−451.
[34] LIU Guanfei, GUO Meiling, XUE Shishan, et al. Stretchable, conductive poly(acrylamide-co-maleic acid)/triethylene glycol/Na-

Cl double-crosslinked organohydrogel with excellent antifreezing and sensing properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(33): e52797.

[35] KUANG Jiwei, YANG Qi, HUANG Junrong, et al. Curdlan-induced rheological, thermal and structural property changes of wheat dough components during heat treatment[J]. Journal of Cereal Science, 2022, 107: 103528.

[36] LI Yuanze, WANG Haili, NIU Yuzhong, et al. Fabrication of CS/SA double-network hydrogel and application in pH-controllable drug release[J]. Chemistry Select, 2019, 4(48): 14036−14042.

[37] JIANG Qingqing, HUANG Shiyu, DU Yunfan, et al. Quality improvement of tilapia fillets by light salting during repeated freezing-thawing: Contribution of structural rearrangement and molecular interactions[J]. Food Chemistry, 2023, 406: 135097.

[38] DU Xin, WANG Bo, LI Haijing, et al. Research progress on quality deterioration mechanism and control technology of frozen muscle foods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(6): 4812−4846.

[39] XIE Dongfei, TANG Yu, DONG Gua. Various factors affecting the gel properties of surimi: A review[J]. Journal of Texture Studies, 2024, 55(3): e12847.

[40] LIN Min, CAO Haishan, LI Junming. Control strategies of ice nucleation, growth, and recrystallization for cryopreservation[J]. Acta Biomaterialia, 2023, 155: 35−56.