李鹏飞, 王潘知非, 帕尔哈提·柔孜, 等. 低酰基结冷胶与瓜尔豆胶复合改性对褐牛皮明胶凝胶特性的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(10): 130−138. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050274

LI Pengfei, WANG Panzhifei, PARHAT Rozi, et al. Effect of Composite Modification of Low Acyl Gellan Gum and Guar Gum on Gel properties of Brown Cattle Hide Gelatin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(10): 130−138. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050274

·研究与探讨·

低酰基结冷胶与瓜尔豆胶复合改性对褐牛皮明胶凝胶特性的影响

李鹏飞, 王潘知非, 帕尔哈提·柔孜*, 叶筱菁, 热孜万古丽·买买提, 布阿吉尔·尼亚孜麦麦提, 韩宏娇, 巴吐尔·阿不力克木

（新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830052）

摘　要: 针对单一明胶凝胶特性较差对实际应用的限制，采用瓜尔豆胶（Guar gum，GG）与低酰基结冷胶（Low acyl gellan gum，LG）对褐牛皮明胶进行改性。通过改变向明胶中添加 GG 与 LG 的比例制备不同的多糖-蛋白复合凝胶，并对其质构特性、表面疏水性、分子间作用力、巯基含量、低场核磁、红外光谱、荧光光谱、扫描电镜进行研究。结果表明，添加两种多糖类凝胶后，明胶的质构特性得到显著改善；相较单一明胶，随着体系中 LG 占比的增加，表面疏水性最低降低 59.96%，随 GG 占比增加，总巯基含量最高增加 30.49%；分子间作用力主要表现为蛋白间共价键的减少及氢键的增加，表明 GG 促进蛋白的展开，LG 促进蛋白的聚集。红外光谱表明，改性后凝胶体系中二级结构中不规则卷曲减少，β-折叠增加，有序性提高；荧光强度降低，体系稳定性升高，添加量 GG:LG 为 5:5 时，荧光强度相比改性前降低了 26.81%；微观结构表明，GG 的添加能使凝胶三维网络结构更致密，LG 能促进高脆硬性骨架。综上，GG 与 LG 能有效改善明胶凝胶特性弱的特点。

关键词: 褐牛皮, 明胶, 低酰基结冷胶, 瓜尔豆胶, 结构特性, 凝胶特性

中图分类号: TS251.9　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)10−0130−09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050274　　本文网刊:

Effect of Composite Modification of Low Acyl Gellan Gum and Guar Gum on Gel properties of Brown Cattle Hide Gelatin

LI Pengfei, WANG Panzhifei, PARHAT Rozi*, YE Xiaojing, RIZWANGUL Mamat, BUAJIER Niyazmamat, HAN Hongjiao, BATUER Abulikemu

（College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China）

Abstract: Given the limitation of practical application caused by the poor gel properties of single gelatin, guar gum (GG), and low acyl gellan gum (LG) were used to modify the brown cattle hide gelatin. Different polysaccharide-protein composite gels were prepared by changing the proportion of GG and LG added to gelatin. The texture properties, surface hydrophobicity, intermolecular forces, sulfhydryl content, low-field nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and scanning electron microscopy were studied. The results showed that the texture characteristics were significantly improved after adding two kinds of polysaccharide gels. Compared with single gelatin, with the increase of the proportion of LG in the system, the surface hydrophobicity decreased by 59.96%, and with the increase in the proportion of GG, the total content of total sulfhydryl increased by 30.49%. The intermolecular force was mainly manifested as the decrease of covalent bonds and the increase of hydrogen bonds between the proteins, indicating that GG promoted the expansion of proteins and LG promoted the aggregation of proteins. Infrared spectroscopy showed

收稿日期: 2025−05−28

基金项目: 新疆维吾尔自治区“天山英才”培养计划—“三农”骨干人才培养项目（2024SNGGGCC015）; 新疆福润德农业投资有限公司牛羊肉及副产物精深加工关键技术研究与产品开发（2023 年横向项目）; 新疆农业大学 2024 年度大学生创业训练计划项目（dxscy2024068）。

作者简介: 李鹏飞（1999−）, 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与安全, E-mail: lilpengfei158781@163.com。

*** 通信作者:** 帕尔哈提·柔孜（1989−）, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品营养与风味, E-mail: parhatruzi@126.com。

that after modification, the content of random coils in the secondary structure of the gel system decreased, while β-sheets increased, leading to enhanced orderliness. After modification, the fluorescence intensity decreased, and the stability of the system was improved. When the addition ratio of GG to LG was 5∶5, the fluorescence intensity decreased by 26.81% compared to the pre-modified condition. The microstructure showed that the addition of GG could make the three-dimensional network structure of the gel denser, and LG could promote the highly brittle hard skeleton. In summary, the weak characteristics of gelatin gel were effectively improved by GG and LG.

Key words: brown cattle hide; gelatin; low acyl gellan gum; guar gum; structural characteristics; gel properties

明胶是一种由胶原蛋白通过水解或热变性得到的水溶性蛋白质，通常从动物皮、骨与结缔组织中提取[1−2]，其发泡、乳化、凝胶和成膜等优异特性，使其成为食品、制药及包装工业中应用最广泛的亲水胶体之一。新疆作为国内主要牧区，2023 年全疆褐牛存栏量约 190 万头[3]，但长期以来其主要副产物牛皮面临利用率不高的问题，因此对褐牛牛皮明胶进行加工再利用，对促进褐牛牛皮副产物的高值化利用具有积极意义。然而，明胶因热稳定性差、机械强度低等缺陷限制了其单独应用。为拓展其应用范围，研究人员常采用化学交联、物理改性、生物酶修饰、外源物添加以及以上方法复合进行改性处理[4−5]。其中，添加外源天然交联剂进行改性是主流方法之一，特别是多糖类亲水胶体及多糖-明胶复合胶体通常相较单一胶体有更丰富的凝胶行为[6]。

结冷胶是一种细菌胞外阴离子线性杂多糖，分为天然结冷胶与去酰基后的低酰基结冷胶（LG），前者形成富有弹性的热可逆凝胶，后者在 Ca、Mg 等二价离子的作用下形成具有脆性与高硬度的热不可逆凝胶。凝胶性能优越，具有耐酸、耐碱、耐盐、耐高温等性能，其显著的温度滞后性使其在食品的加工中具有重要的实用意义。水溶性与透明度均相较高酰基结冷胶更优，因此 LG 应用研究也更广泛[7]。瓜尔豆胶（GG）是一种非离子型的水溶性杂多糖，主要成分为半乳甘露聚糖，具有类似脂肪的质地，添加进食品中可以改善口感[8]。LG 在金属离子存在下可形成高硬度的凝胶，但内部的稳定性和韧性较差[9]；GG 在低浓度就能形成高黏度的凝胶。两种胶体均多有应用于凝胶体系的优化，Tran 等[10] 在明胶与羧甲基纤维素基可食用薄膜中加入瓜尔豆胶，结果表明其结构均匀度得到改善，提高成膜稳定性；Zhang 等[11] 研究表明结冷胶能够强化鱼皮明胶网络，提高混合凝胶的凝胶强度和凝胶点；Israkarn 等[12] 的研究也发现了相似结果，结冷胶能促进绿豆蛋白聚集形成高凝胶强度凝胶。在 LG 形成高强度结构的同时，提高了胶体的脆性，削弱了弹性和内部结构，降低抗逆能力，因此加入高弹性的 GG 以期改善复合胶体结构。

目前，使用 LG 与 GG 对褐牛皮明胶的凝胶结构特性影响的报道仍然鲜见，两种多糖类凝胶结合使用使明胶获得适当的性能，以提高明胶的凝胶品质。从微观角度下对两种凝胶多糖对褐牛皮中主要成分胶原蛋白的影响，探究该蛋白-多糖凝胶的凝胶特性机制，给以胶原蛋白为主要原料的胶基食品凝胶特性的改善提供一定的理论依据。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

褐牛皮　新疆福润德农业投资有限公司提供；低酰基结冷胶、β-巯基乙醇　上海麦克林生化科技有限公司；瓜尔豆胶　上海源叶生物科技有限公司；氯化钙、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠　天津致远化学试剂有限公司；溴酚蓝　上海源叶生物科技有限公司；5,5'-二硫代双（2-硝基苯甲酸）（5,5'-Dithiobis（2-nitrobenzoic acid），DTNB）　上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甘氨酸、Tris　德国 Bioforxx 生物有限公司；乙二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA）、尿素　天津鑫铂特化工有限公司；以上试剂均为分析纯。

LGJ-12 真空冷冻干燥机　上海腾方仪器设备有限公司；DF-101S 恒温水浴锅　上海兴创科学仪器设备有限公司；cr-10plus 色差仪　深圳市三恩时科技有限公司；T6 紫外可见分光光度计　北京普析通用仪器有限责任公司；IRAffinity-1 岛津傅立叶变换红外光谱仪　日本岛津制作所；MesoMR23-060H-I 中尺寸核磁共振成像分析仪　苏州纽迈分析仪器股份有限公司；Cary Eclipse G9800A 荧光分光光度计　美国安捷伦公司；JSM-7610FPlus 场发射扫描电子显微镜　日本电子株式会社。

1.2　实验方法

1.2.1　牛皮明胶的制备　参考于玮等[13] 方法，以 1∶6（w∶v）的料液比将牛皮放于 5% $NaHCO_3$ 溶液中脱脂 16 h，以 1∶5（w∶v）的料液比放于 0.01 g/mL 的 NaCl 溶液中除杂蛋白（磁力搅拌 6 h，每 2 h 换溶液），反复冲洗牛皮后以 1∶4（w∶v）的料液比加入去离子水，80 ℃ 提取 6 h，取上清液烘干后得到牛皮明胶（水分含量 8.77%，蛋白含量 33.92%）。

1.2.2　复合凝胶的制备　取适量牛皮明胶溶于去离子水中，在 60 ℃ 水浴锅中磁力搅拌进行充分溶胀，得到 5%（w/v）的牛皮明胶溶液，称取总添加量为 1%（w/v）的 LG 与 GG 粉末，在 60 ℃ 下磁力搅拌至粉末溶解，分别配制出 GG∶LG 配比为 10∶0、9∶1、7∶3、5∶5、3∶7、1∶9、0∶10 的复合凝胶溶液，加入 0.06%（w/v）$CaCl_2$ 颗粒，在 90 ℃ 下水浴加热交联 20 min，倒入模具中 4 ℃ 过夜配制，配制过程同上，仅加入牛皮明胶的组别设置为 CK 组。

1.2.3 质构特性测定 将 4 ℃ 冷藏后的凝胶取出切成 2×2×1 cm^3 的方形, 室温平衡 10 min 后, 进行全质构测定, 参数为: P/36R 探头, 测试前中后速度均为 1 mm/s, 形变程度 30%, 触发力 5 gf。对样品硬度、弹性、咀嚼性等质地特性进行测定 3 次。

1.2.4 色差测定 使用色差仪测定复合凝胶的色度值, L^*表示亮度值; a^*表示红绿值, 红色呈正值, 绿色呈负值; b^*表示黄蓝值, 黄色呈正值, 蓝色呈负值。

1.2.5 表面疏水性 参考 Zhang 等[14] 方法并略作修改, 取 0.5 g 凝胶样品, 加入 10 mL 的 0.01 mol/L 磷酸缓冲液(pH6.8), 均浆 2 min, 8000 r/min 离心取上清液 1 mL 与 400 μL 的 1 mg/mL 溴酚蓝指示剂混合, 室温下振荡混合 10 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液用磷酸缓冲液稀释 10 倍, 在 595 nm 下记录吸光度, 将不加入凝胶样品的磷酸盐缓冲液设为空白组, 通过公式(1)计算复合凝胶表面疏水性:

$$B = 400 \times \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad \text{式（1）}$$

式中: B 为溴酚蓝结合量, μg; 400 为溴酚蓝添加量, μg; A_1 为空白组吸光度; A_2 为样品吸光度。

1.2.6 分子间作用力 参考冯潇等[15] 方法, 称取凝胶样品 1 g, 分别与 10 mL S1 溶液(0.6 mol/L NaCl)、S2 溶液(0.6 mol/L NaCl、1.5 mol/L 尿素)、S3 溶液(0.6 mol/L NaCl、8 mol/L 尿素)、S4 溶液(0.6 mol/L NaCl、8 mol/L 尿素、0.5 mol/L β-巯基乙醇)混合, 均浆 2 min 后, 振荡混合 1 h, 10000×g 离心 15 min 取上清液, 使用考马斯亮蓝法测定 S1、S2、S3 与 S4 中可溶性蛋白质含量, 以 S1、S2-S1、S3-S2、S4-S3 分别表示静电相互作用、氢键、疏水相互作用、二硫键。

1.2.7 总巯基与游离巯基的测定 参考 Wu 等[16] 方法并略作修改。总巯基测定: 称取 0.5 g 凝胶样品, 加入 5 mL Tris-甘氨酸-尿素缓冲液(0.086 mol/L Tris、0.09 mol/L 甘氨酸 0.04 mol/L EDTA、8 mol/L 尿素, pH8)中, 均浆 2 min 后, 室温振荡混合 1 h, 10000×g 离心 15 min, 加入 50 μL 4 mg/mL DTNB 溶液, 混匀后 5 min 于 412 nm 测定测光值; 游离巯基测定: 称取 0.5 g 凝胶样品, 加入 5 mL Tris-甘氨酸缓冲液(0.086 mol/L Tris、0.09 mol/L 甘氨酸、0.04 mol/L EDTA, pH8)中, 均浆 2 min 后, 室温振荡混合 1 h, 10000×g 离心15 min, 加入 20 μL 4 mg/mL DTNB 溶液, 混匀后 5 min 于 412 nm 测定吸光值。巯基含量按式(2)计算:

$$SH = \frac{73.53 \times A \times D}{C} \quad \text{式（2）}$$

式中: SH 为总巯基或游离巯基含量, μmol/g; A 为样品所测吸光度; D 为稀释倍数, 总巯基为 10, 游离巯基为 5.02; C 为样品质量浓度, mg/mL。

1.2.8 低场核磁测定 采用中尺寸核磁共振成像分析仪进行测定, 将称好的凝胶样品放置于核磁管(直径 25 mm)中, 测试序列为 CPMG, 主频 23 MHz, 等待时间 3000 ms, 回波个数为 18000, 回波时间 0.25 ms, 测试数据通过反演得到弛豫时间[17]。

1.2.9 红外光谱测定 将凝胶样品进行冻干处理, 研磨成粉末进行压片, 将样品进行红外光谱扫描, 波长为 390~4000 cm^{-1}, 分辨率 4 cm^{-1}, 扫描次数 32 次, 用 PeakFit 软件进行曲线拟合, 计算二级结构 α-螺旋、β-折叠、β-转角和无规则卷曲含量。

1.2.10 荧光光谱 参考 Liu 等[18] 的方法并略作修改, 1 g 凝胶样品加入 10 mL 去离子水, 均浆 2 min, 振荡混合 1 h, 离心取上清液进行测定, 测试条件发射波长为 280~500 nm, 激发波长为 280 nm, 狭缝宽度 5 nm。

1.2.11 扫描电镜 凝胶样品切为适量小块, 置于 −80 ℃ 下进行冷冻干燥 24 h, 将干燥后样品切为适量小块, 将切面固定在样品台上, 进行溅射喷金处理后观察样品微观结构, 使用 ImageJ 软件对孔径分布进行测定。

1.3 数据处理

每组数据测定 3 次取均值, 实验结果采用平均值±标准差表示。采用 SPSS 25.0 Peak Fit 4.12 对数据进行分析处理, 采用 Origin 2021 进行绘制图形。

2 结果与分析

2.1 质构测定

如表 1 所示, 由两种多糖改性后, 复合凝胶的硬度、胶着性与咀嚼性均发生上升, 尤其随 LG 占比增

表 1 不同 GG:LG 配比对凝胶质构特性影响

Table 1 Effects of different GG: LG ratios on texture characteristics of gel

样品	硬度(N)	弹性	内聚力	胶着性(N)	咀嚼性(N)	回复性
CK	208.87±9.270^{d}	0.953±0.005^{a}	0.876±0.013^{a}	182.904±5.542^{g}	174.239±4.475^{g}	0.673±0.018^{a}
GG:LG-10:0	236.479±5.058^{d}	0.955±0.002^{a}	0.876±0.013^{a}	207.146±1.541^{g}	197.820±1.083^{g}	0.622±0.011^{b}
GG:LG-9:1	487.911±5.571^{c}	0.944±0.001^{ab}	0.798±0.004^{b}	389.352±6.465^{f}	367.390±5.828^{f}	0.500±0.008^{c}
GG:LG-7:3	1533.927±6.355^{c}	0.936±0.004^{ab}	0.616±0.008^{c}	945.602±8.871^{e}	885.432±9.912^{e}	0.312±0.010^{de}
GG:LG-5:5	1988.966±4.765^{c}	0.939±0.004^{ab}	0.599±0.012^{c}	1190.771±21.612^{d}	1117.883±16.099^{d}	0.319±0.016^{d}
GG:LG-3:7	3421.541±134.844^{b}	0.924±0.020^{ab}	0.558±0.007^{d}	1908.350±68.911^{c}	1763.626±99.162^{c}	0.299±0.004^{e}
GG:LG-1:9	3531.910±143.992^{b}	0.925±0.015^{ab}	0.617±0.009^{c}	2177.058±67.855^{b}	2014.061±93.343^{b}	0.315±0.010^{de}
GG:LG-0:10	5375.247±162.654^{a}	0.916±0.027^{b}	0.551±0.005^{d}	2961.748±98.876^{a}	2714.731±141.928^{a}	0.297±0.005^{e}

注: 同列不同字母表示显著性差异(P<0.05); 表2同。

加，混合胶体硬度随之显著增加（P<0.05）。在 GG∶LG 配比为 0∶10 时硬度、胶着性与咀嚼性达到最高值，分别为 5375.247±162.654 N、2961.748±98.876 N、2714.731±141.928 N，同时，弹性、内聚力与回复性随之降低。硬度、胶着性与咀嚼性这三种指标可用于评价样品在外力作用下恢复与保持结构的能力，上述结果表现出低酰基的结冷胶在二价阳离子的作用下能形成高强度的脆性凝胶[19]。而随着 GG 占比的减少，弹性、内聚力与回复性均随之降低，是由于 GG 本身能形成高黏度的特性。LG 的添加会赋予明胶高硬度，而 GG 更能维持原本明胶的柔软特性，两种多糖的添加能够改善明胶的力学性能，可根据实际应用要求选择相应配比，以拓展明胶应用范围。

2.2　色差测定

如表 2 和图 1 所示，经修饰后的复合凝胶 L^*值、a^*值、b^*值均发生了显著的变化（P<0.05），表现为 L^*的降低与 a^*值和 b^*值的增大，凝胶直观色泽的变化与其分子结构的变化有关。添加外源多糖的混合凝胶色泽加深，表明经过修饰后复合凝胶中聚合物的体积与数量增加。组别 GG∶LG-10∶0 的 L^*值最低，为 23.37±0.13，形成的凝胶网络空间中聚合物更加致密，整体呈现白浊不透明的状态，光线难以透过。单一的 LG 可以形成透明水凝胶，在 LG 的成分占比增加后，L^*开始发生上升。较 CK 组别，添加外源多糖的凝胶的 a^*值与 b^*值增加，但不同处理组别变化并无显著差别。这是由于明胶呈现透明淡黄色，透明度更高的结冷胶提高了光线透过率，其占比增加使得整体凝胶颜色更偏向淡黄色方向。

表 2　不同 GG∶LG 配比对凝胶色差影响

Table 2　Effect of different GG∶LG ratio on color difference of gel

组别	L^*	a^*	b^*
CK	27.49±0.17^{a}	1.56±0.12^{b}	4.22±0.18^{b}
GG:LG-10:0	23.37±0.13^{c}	1.92±0.11^{a}	4.67±0.15^{ab}
GG:LG-9:1	23.68±0.23^{bc}	1.82±0.07^{a}	4.57±0.19^{ab}
GG:LG-7:3	23.73±0.62^{bc}	1.92±0.14^{a}	4.79±0.39^{a}
GG:LG-5:5	23.75±1.05^{bc}	1.92±0.03^{a}	4.77±0.38^{a}
GG:LG-3:7	23.88±0.47^{bc}	1.82±0.04^{a}	4.74±0.16^{a}
GG:LG-1:9	24.41±0.18^{b}	1.97±0.07^{a}	4.75±0.18^{a}
GG:LG-0:10	24.64±0.10^{b}	1.92±0.13^{a}	4.94±0.11^{a}

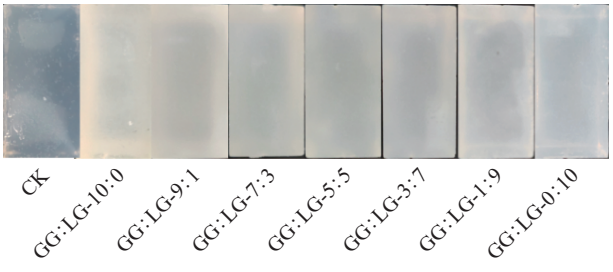


图 1　不同 GG∶LG 配比凝胶实物图

Fig.1　Picture of gel with different GG∶LG ratios

2.3　表面疏水性

蛋白质表面疏水性质可表示其结构变化情况，蛋白质中暴露着大量能平衡亲水氨基酸分布的疏水基团，疏水基团的改变在一定程度上说明蛋白质折叠程度的改变，间接说明蛋白质空间结构的改变[20]。如图 2 所示，外源多糖的添加降低了单一凝胶的疏水性，随 LG 占比的增加，从 CK 组的 38.52±5.24 μg 最低降低至 16.58±6.28 μg，表明两种外源多糖胶体的添加会导致明胶中疏水基团的暴露减少，尤其是在 LG 添加占比大于3 后，表面疏水性出现显著性的降低（P<0.05），表明 LG 的添加会促使蛋白发生聚集，此外，两种多糖分子中的多糖链间的屏蔽作用会阻止疏水性残基与溴酚蓝的结合，从而使表面疏水性下降。表面疏水性水平的高低一定程度上影响蛋白凝胶网络的构建与稳定性[21]。蛋白凝胶中过高的表面疏水性会破坏氢键，影响体系形成凝胶网络，较低的表面疏水性能够改善结构的有序性来提高整个体系的稳定性。此过程反映了明胶在添加多糖后疏水基团参与凝胶网络的程度。因此，两种多糖复配改性明胶能够在一定程度上通过影响疏水残基的暴露提高整体凝胶的稳定性。

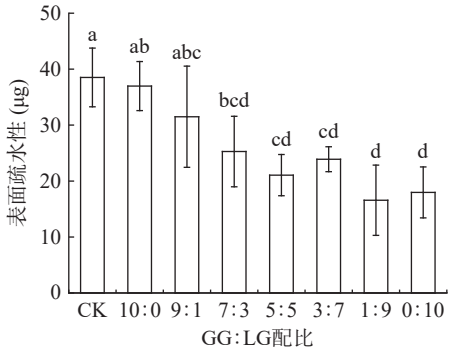


图 2　不同 GG∶LG 配比凝胶表面疏水性

Fig.2　Surface hydrophobicity of gel with different GG∶LG ratios

注：不同字母表示显著性差异（P<0.05），图 2~图 4 同。

2.4　分子间相互作用力

蛋白与多糖之间形成的凝胶主要通过分子间相互作用力连接，不同作用力可通过蛋白质的溶出程度来表征其强弱，相应溶出含量越多，表明该作用力越强。如图 3（A）所示，单一添加 GG 时，体系中离子键的含量增加，相对应 LG 的添加使得体系中离子键的数量减少，可能是去酰基后的结冷胶的-COO^-与更多的 Ca^{2+}相连接产生盐桥，盐离子产生“电荷屏蔽”效应，使得离子键的数量减少[22]。不同凝胶中氢键含量如图 3（B）所示，通常多糖胶体中含有大量的羟基，其将会和水分子形成更多的氢键，促进形成更稳定的凝胶网络结构。相较 CK，添加外源多糖胶体的凝胶均显著提高了复合凝胶体系中氢键数量（P<0.05），而又随着添加 LG 成分的增加，氢键数量呈增长趋势。

如图 3（C）所示，疏水相互作用在添加 GG 与

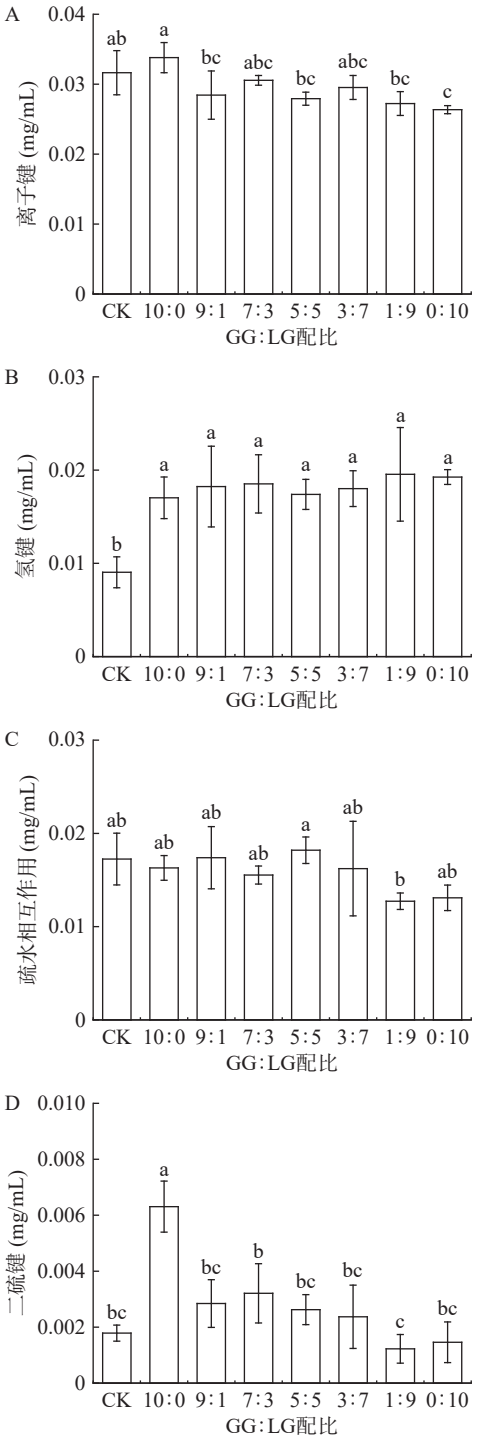


图 3 不同 GG:LG 配比凝胶离子键(A)、氢键(B)、疏水相互作用(C)、二硫键(D)

Fig.3 Ionic bond (A), hydrogen bond (B), hydrophobic interaction (C), disulfide bond (D) of gel with different GG:LG ratios

LG 两种多糖类胶体后,出现一定程度降低,但变化并不显著。如图 3(D)所示,二硫键的变化趋势与疏水作用相似,在添加 LG 后,随着 LG 占比的增加,二硫键的数量降低,这一结果可能是由于 LG 与 Ca^{2+}结合后产生静电屏蔽作用使得高温孵育下蛋白展开不充分而造成的蛋白聚集[23]。值得一提的是,在单独添加 GG 的凝胶的二硫键相较对照组出现显著的上升($P<0.05$),表明单一 GG 可能是通过促进明胶间二硫键的产生,使蛋白间作用力增加形成的凝胶。结果表明,在两种多糖中,LG 能促进凝胶中蛋白分子的聚集,GG 能促进凝胶中蛋白分子基团的展开,提高相应作用键数。相较 CK 组,复合凝胶间整体结果主要表现为凝胶中氢键的增加,离子键与疏水相互作用的降低。

2.5 总巯基与游离巯基

巯基在蛋白结构中具有高度反应性,游离巯基易于通过氧化作用形成二硫键,改善蛋白凝胶网状结构,从而影响蛋白空间结构的稳定性[24−25]。由图 4 可知,添加两种多糖改性的凝胶中总巯基的含量相应有所增加,表明外源性复配物使得胶原蛋白结构展开,暴露更多的巯基。在添加外源凝胶多糖的凝胶中,随着 GG 占比的降低,总巯基含量降低,表明明胶的蛋白构象改变,使其暴露更多的巯基。尤其是单独添加 GG 的组别,总巯基含量最高,更有利于形成凝胶网络结构。同时,相较 GG:LG-3:7 组别,GG:LG-1:9 组别游离巯基的含量增加,又伴随 LG 占比的增加,总巯基含量降低,表明蛋白聚集,巯基被包埋,高 LG 占比的情况下形成二硫键的数量更少。而高占比的 GG 中游离巯基含量更低,总巯基含量更高,相对促进更多二硫键的转化,与上述分子间作用力结果一致。与付明泽等[26] 研究海藻酸钠对青稞蛋白凝胶现象相似,认为海藻酸钠这类外源添加物能激活羟基官并诱导其分子间二硫键的连接。

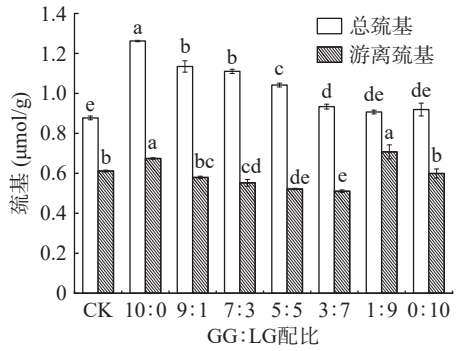


图 4 不同 GG:LG 配比凝胶巯基含量

Fig.4 Sulfhydryl content of gel with different GG:LG ratio

2.6 低场核磁分析结果

低场核磁中的横向弛豫时间能表征复合凝胶中水分的存在状态,分为结合水 T_{21}(0.1~10 ms)、不易流动水 T_{22}(10~100 ms)、自由水 T_{23}(100~1000 ms)[27]。如图 5 所示,峰均出现在 100~1000 ms,表明自由水是复合凝胶中主要部分,在赵玮等[28] 研究低酯果胶-海藻酸钠复合凝胶体系研究中有相似的结果。其中,相较 CK 组,添加多糖改性后凝胶的信号幅度明显增加,说明多糖类胶体的加入能包裹更多的水分。同时随着 LG 含量占比增加,T_{23} 峰向更低的弛豫时间移动,表明其有助于复合凝胶缩短水分弛豫时间,自由水向束缚水方向迁移,复合胶体中水分流动性减弱,此种水分分布的变化反映了两种多糖类胶体添加后

与水分子间的作用更紧密，捕捉更牢固。雍金叶等[29]在研究辣木膳食纤维对鲢鱼糜凝胶性能影响中也出现了相似结果。通常水凝胶中与水分间作用紧密程度与所形成的氢键数量有关，其对应了分子间作用力结果中，LG 占比的增加会提高氢键数量。

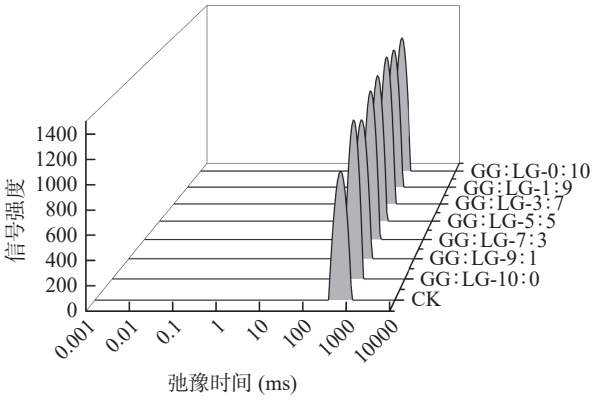


图 5　不同 GG:LG 配比凝胶弛豫时间

Fig.5　Relaxation times of gel with different GG:LG ratios

2.7　红外光谱分析结果

不同配比凝胶样品之间的红外光谱图如图 6(A)所示，所有凝胶样品在酰胺 A 带 3500~3200 cm^{-1} 出现 O-H 伸缩振动峰和 N-H 伸缩振动峰；在酰胺 I 带 1670~1600 cm^{-1} 出现 C=O 拉伸振动峰，在酰胺 II 带 1550~1500 cm^{-1} 区域出现 C-N 拉伸振动峰和 N-H 弯曲振动峰；在酰胺Ⅲ带 1300~1200 cm^{-1} 存在 C-N 伸缩振动峰和 N-H 平面内振动峰。其中并未出现新的特征峰以及位移发生，表明两种凝胶多糖的添加对明胶的官能团未产生影响。

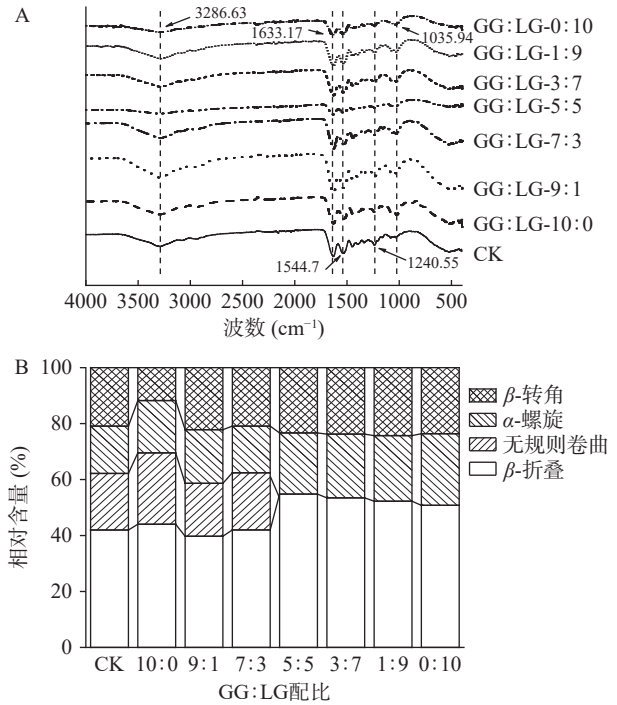


图 6　不同 GG:LG 配比凝胶红外光谱(A)及二级结构(B)

Fig.6　Infrared spectra (A) and secondary structure (B) of gels with different GG:LG ratios

对相应酰胺 I 带进行去卷积处理并拟合，所对应的二级结构相对含量如图 6(B)所示，β-折叠是复合凝胶中主要结构，尤其是在 LG 含量高占比的凝胶中。无规则卷曲结构属于不规则结构，不利于有序凝胶结构的形成，在 GG:LG-5:5 时，无规则卷曲降低，α-螺旋与 β-折叠的占比增加，表明 LG 的添加能促进凝胶中蛋白有序结构的产生，而单一添加 GG 的凝胶无规则卷曲含量最高，反映 GG 能形成柔软与弹性更高的凝胶。与冯潇等[15]对藜麦蛋白凝胶的研究结果相似，无规则卷曲含量增加不利于有序凝胶结构的形成，使蛋白凝胶硬度降低，弹性增加。β-折叠是蛋白质中一种更稳定的结构，其具有相对更大的表面积促进于有序氢键的形成[30]。β-折叠对凝胶强度有着积极作用，解释含有高占比 LG 的复合凝胶拥有高硬度的结果[31]。

2.8　荧光光谱分析结果

荧光光谱有助于获取蛋白构象变化信息。蛋白质能够产生的荧光信号通常与色氨酸和酪氨酸残基有关，荧光强度的变化能够反映蛋白质三级结构变化与色氨酸环境变化情况[32]。如图 7 所示，相较 CK 组别，凝胶多糖的添加会降低明胶的荧光强度。随着复合凝胶中 GG 含量占比的降低与 LG 占比的上升，整体荧光强度开始发生下降，表明 LG 能够与明胶相互作用使得能发射荧光信号的基团被掩埋，导致荧光淬灭，促进蛋白聚集[33]。然而，从 GG:LG-5:5 组别开始，GG 占比继续降低后，荧光强度出现一定程度回升，可能是由于过量的 LG 产生体积排斥效应导致一定程度聚集体的解聚有关[34]。不同凝胶的荧光最大吸收波长变化并不明显，表明复合凝胶对单边发色基团的环境没有太大影响。综上，说明 LG 与 GG 的复合添加能促进蛋白聚集体的产生，明胶的三级结构舒张程度降低，提高复合凝胶整体稳定性。

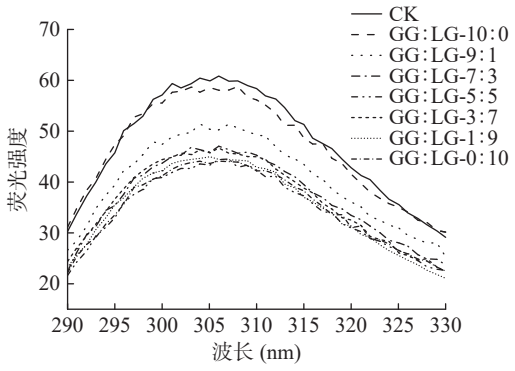


图 7　不同 GG:LG 配比凝胶荧光强度

Fig.7　Fluorescence intensity of gel with different GG:LG ratios

2.9　微观结构变化

凝胶网络的微观结构如图 8 所示，胶体颗粒在吸水后充分溶胀，分子交联形成相应的凝胶网络结构。未添加凝胶多糖的 CK 组中结构蓬松且孔隙较大，片状结构中褶皱较多，反映单一明胶形成较弱的

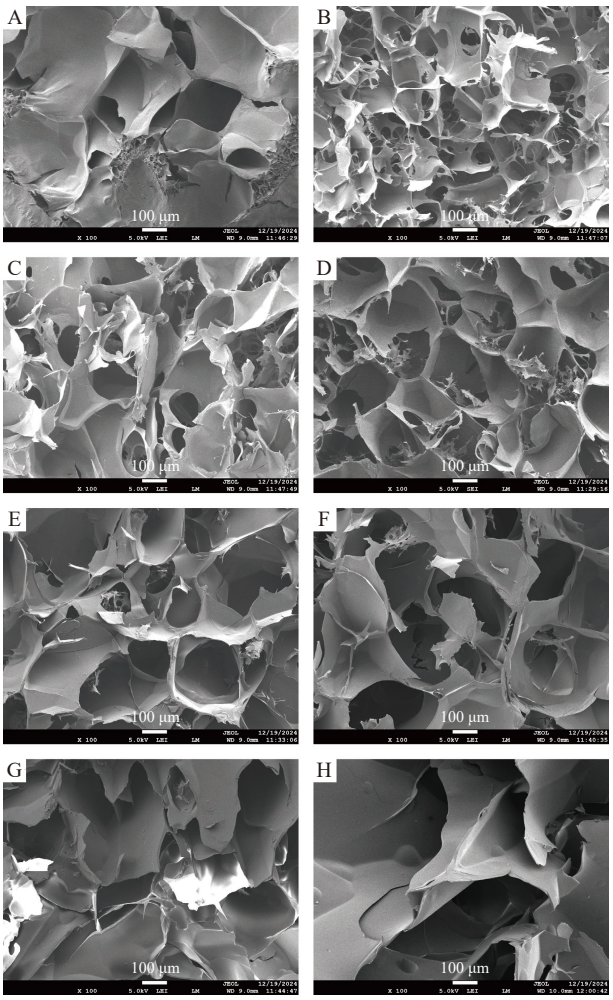


图 8 不同 GG∶LG 配比凝胶 SEM 图

Fig.8 SEM images of gel with different GG∶LG ratios

注: A 代表 CK, B~H 分别代表 GG∶LG 的配比为 10∶0、9∶1、7∶3、5∶5、3∶7、1∶9、0∶10; 图 9 同。

柔软凝胶。而在单一添加 GG 后复合凝胶的微观网络结构明显变得更加致密, 呈现松散的海绵状, 在研究瓜尔豆胶对面筋蛋白的影响中有相似结果, 瓜尔豆胶对形成更紧凑与连续的面筋网络有促进作用[35]。同时对应了上述巯基含量与分子间作用力的结果, GG 促进蛋白与蛋白之间的相互作用。随着复合凝胶中 GG 占比的降低, 相互连接的片状结构逐渐开始变得平整, 尤其在单一添加 LG 的凝胶中, 相较 CK 组, 片状结构更为平整与挺直。GG 占比的降低, 金属盐离子与更多的 LG 形成高脆硬度的结构, 从赋予复合凝胶较高的凝胶强度。然而, 在 GG 占比降低后, 高含量 LG 对于复合凝胶本身的网状结构并无明显促进作用, 难以得到稳定的凝胶网络结构。

由图 9 可知, 孔径分布在 144~261 μm 之间, 复合凝胶中随着 LG 占比的增加, 孔径相对呈增加趋势。在单独添加 LG 的凝胶达到最大 260.525±63.515 μm, 相较 CK 组的孔径更大, 可能在形成复合凝胶的过程中 LG 使蛋白聚集, 与 Ca^{2+}形成的双螺旋结构成为凝胶的主要连续相有关。两种凝胶多糖同时添加使得网状结构更致密及稳定, 能够形成性能更好的凝胶。

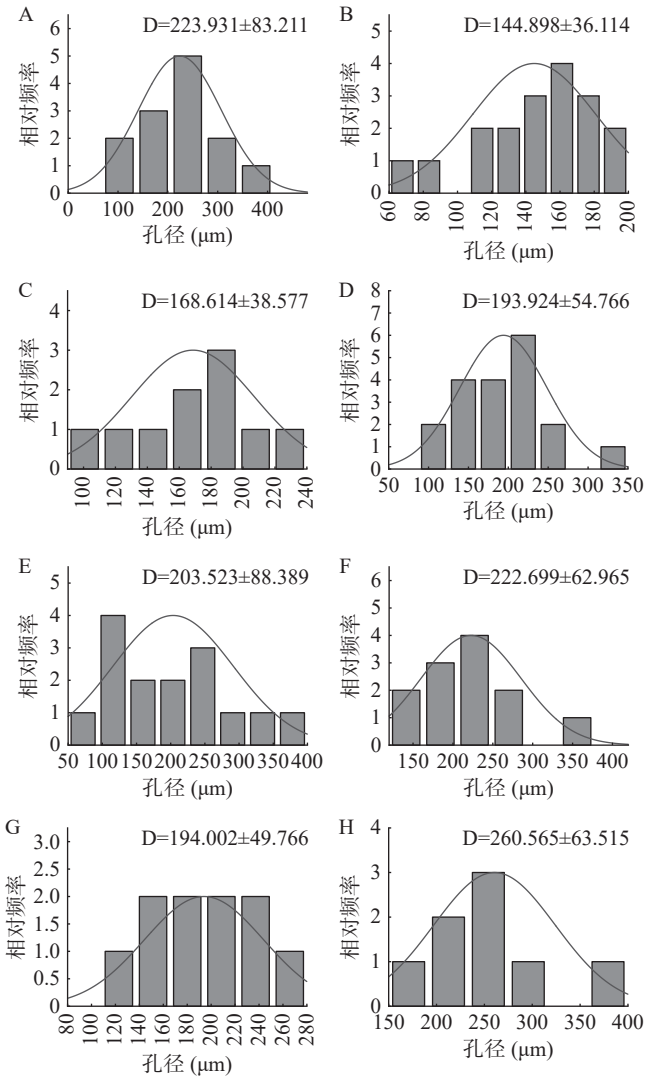


图 9 不同 GG∶LG 配比凝胶孔径分布

Fig.9 Pore size distribution of gel with different GG∶LG ratios

3 结论

本文探讨了两种多糖类凝胶对褐牛皮明胶的质构、色泽、二级、三级结构以及微观下三维网络结构特性的影响。结果表明, 添加多糖类凝胶改性后的褐牛皮明胶机械强度显著增加, 分子间作用力主要表现为复合凝胶的氢键数量提升, 降低离子键与疏水作用强度。在 LG 含量大于等于 GG 时, 二级结构中无规则卷曲显著降低, 凝胶表现出高度有序性。荧光谱结果显示两种凝胶多糖的添加使发色氨基酸掩埋、促成蛋白聚集体形成, 使凝胶强度更高, 改善其胶体特性, 但增加凝胶脆性、减少疏水及发色基团的暴露, 从而造成表面疏水性与荧光强度的下降。明胶中同时添加 LG 与 GG 使其三维网络结构更加致密, 凝胶孔径减小, 凝胶骨架更坚硬, 提高凝胶抗外力能力, 有助于建立相关食品结构稳态与品质调控。LG 使得加热过程中蛋白不彻底展开, 蛋白质间相互作用减少, 加入 GG 后凝胶网络结构得以改善。综上, 本文揭示了 LG 与 GG 共同对褐牛皮明胶凝胶结构的影响主要依赖于多糖与明胶分子间的相互作用及其对

蛋白构象和聚集行为的调控。后续需针对其在食品加工、农业种植、材料设计等应用方面优化胶体添加配比，深入开发多尺寸多功能的产品，为拓展应用范围提供参考。

© 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］ PETCHARAT T, BENJAKUL S. Property of fish gelatin gel as affected by the incorporation of gellan and calcium chloride[J]. Food Biophysics, 2017, 12: 339−347.

［2］ RATHER J A, AKHTER N, ASHRAF Q S, et al. A comprehensive review on gelatin: Understanding impact of the sources, extraction methods, and modifications on potential packaging applications[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100945.

［3］ 王骁, 马桢, 高亮, 等. 新疆褐牛分子生物学和组学研究进展[J]. 中国牛业科学, 2024, 50(6): 94−101. ［WANG Xiao, MA Zhen, GAO Liang, et al. Progress in molecular biology and omics studies of Xinjiang brown cattle[J]. China Cattle Science, 2024, 50(6): 94−101.］

［4］ SHI X D, HUANG J J, WU J L, et al. Fabrication, interaction mechanism, functional properties, and applications of fish gelatin-polysaccharide composites: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107106.

［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. ［WANG Chengcheng, SUN Wanyi, ZHAN Shengnan, et al. The effects of TG enzyme-chitosan composite modification of the characteristics of fish gelatin gel-preliminary exploration[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(23): 69−75.］

［6］ 周扬, 马良, 戴宏杰, 等. 基于凝胶特性改善的多糖-明胶互作及调控研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 277−284. ［ZHOU Yang, MA Liang, DAI Hongjie, et al. Recent progress in polysaccharide-gelatin interaction and its regulation for improved gel properties[J]. Food Science, 2020, 41(11): 277−284.］

［7］ YANG X, HOU Y J, GONG T, et al. Concentration-dependent rheological behavior and gelation mechanism of high acyl gellan aqueous solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 959−970.

［8］ 樊子萱, 孙爽爽, 单媛媛. 乳清蛋白和瓜尔豆胶复合物作为低脂蛋挞脂肪替代品的评价[J]. 现代食品科技, 2025, 41(6): 233−241. ［FAN Zixuan, SUN Shuangshuang, SHAN Yuanyuan, et al. Evaluation of whey protein-guar gum complex as fat replacer in low-fat egg tarts[J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(6): 233−241.］

［9］ BASAK S, SINGHAL R S. Composite hydrogels fabricated from konjac glucomannan and gellan gum: Rheological characterization and their potential application in sustainable agriculture[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 336: 122091.

［10］ TRAN T T V, NGUYEN N N, NGUYEN Q D, et al. Gelatin/carboxymethyl cellulose edible films: Modification of physical properties by different hydrocolloids and application in beef preservation in combination with shallot waste powder[J]. RSC Advances, 2023, 13: 10005−10014.

［11］ ZHANG L L, LIU Z, TANG J L, et al. Gellan gum improves the gel properties and thermal stability of tilapia (*Oreochromis* spp.) skin gelatin sterilized at 121 ℃[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46: e17131.

［12］ ISRAKARN K, BUATHONGJAN C, GAMONPILAS C, et al. Effects of gellan gum and calcium fortification on the rheological properties of mung bean protein and gellan gum mixtures[J]. Journal of Food Science, 2022, 87: 5001−5016.

［13］ 于玮, 王雪蒙, 马良, 等. 兔皮明胶提取工艺优化[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 1−5. ［YU Wei, WANG Xuemeng, MA Liang, et al. Optimization of gelatin extraction from rabbit skin[J]. Food Science, 2016, 37(10): 1−5.］

［14］ ZHANG Y M, PUOLANNE E, ERTBJERG P. Mimicking myofibrillar protein denaturation in frozen-thawed meat: Effect of pH at high ionic strength[J]. Food Chemistry, 2021, 338: 128017.

［15］ 冯潇, 武朝升, 杨玉玲, 等. 不同盐离子对藜麦蛋白凝胶特性及分子间作用力的影响[J]. 中国农业科学, 2023, 56(21): 4318−4329. ［FENG Xiao, WU Chaosheng, YANG Yuling, et al. Effects of different salt ions on the gel properties and molecular interactions of quinoa protein[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2023, 56(21): 4318−4329.］

［16］ WU D, WU C, WANG Z Y, et al. Effects of high pressure homogenize treatment on the physicochemical and emulsifying properties of proteins from scallop (*Chlamys farreri*)[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 537−545.

［17］ ULLAH I, HU Y, YOU J, et al. Influence of okara dietary fiber with varying particle sizes on gelling properties, water state and microstructure of tofu gel[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 512−522.

［18］ LIU X G, SONG Q B, LI X, et al. Effects of different dietary polyphenols on conformational changes and functional properties of protein–polyphenol covalent complexes[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130071.

［19］ TONG K F, XIAO G P, CHENG W F, et al. Large amplitude oscillatory shear behavior and gelation procedure of high and low acyl gellan gum in aqueous solution[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 199: 397−405.

［20］ LI H, WANG T, SU C X, et al. Effect of ionic strength on the sequential adsorption of whey proteins and low methoxy pectin on a hydrophobic surface: A QCM-D study[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107074.

［21］ 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.

［22］ YAN W L, YIN T, XIONG S B, et al. Gelling properties of silver carp surimi incorporated with konjac glucomannan: Effects of deacetylation degree[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 925−933.

［23］ 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.

［24］ XUE H, TU Y G, ZHANG G W, et al. Mechanism of ultrasound and tea polyphenol assisted ultrasound modification of egg white protein gel[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 81: 105857.

［25］ ZHOU Y, DAI H J, MA L, et al. Effect and mechanism of psyllium husk (*Plantago ovata*) on myofibrillar protein gelation[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 138: 110651.

［26］ 付明泽, 张亿, 彭小伟, 等. 海藻酸钠改善热诱导青稞蛋白凝胶的特性与机制研究[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(13): 218−225. ［FU Mingze, ZHANG Yi, PENG Xiaowei, et al. Proper-

ties and mechanism of sodium alginate improving heat-induced highland barley protein gel[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(13): 218−225.]
[27] PIAO X Y, HUANG J B, SUN Y, et al. Inulin for surimi gel fortification: performance and molecular weight-dependent effects [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 305: 120550.
[28] 赵玮, 毕金峰, 马有川, 等. 低酯果胶-海藻酸钠复合凝胶体系凝胶特性分析[J]. 食品科学, 2024, 45(20): 107−114. [ZHAO Wei, BI Jinfeng, MA Youchuan, et al. Gel properties of low-methoxyl pectin-sodium alginate composite gel systems[J]. Food Science, 2024, 45(20): 107−114.]
[29] 雍金叶, 邹钰萱, 田洋, 等. 辣木膳食纤维对鲢鱼糜凝胶性能的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(20): 74−81. [YONG Jinye, ZOU Yuxuan, TIAN Yang, et al. Effect of *Moringa oleifera* dietary fiber on gel properties of silver carp surimi[J]. Food Science, 2024, 45(20): 74−81.]
[30] LI S, LIN S Y, JIANG P F, et al. The interaction mechanism of different ionic polysaccharides with myofibrillar protein and its contribution to the heat-induced gels[J]. Food Frontiers, 2024, 5: 1613−1628.
[31] SANCHEZ-GONZALEZ I, CARMONA P, MORENO P, et al. Protein and water structural changes in fish surimi during gelation as revealed by isotopic H/D exchange and Raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2008, 106: 56−64.
[32] LU Y Q, LI S M, XU H X, et al. Effect of covalent interaction with chlorogenic acid on the allergenic capacity of ovalbumin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66: 9794−9800.
[33] VETRI V, MILITELLO V. Thermal induced conformational changes involved in the aggregation pathways of beta-lactoglobulin [J]. Biophysical Chemistry, 2005, 113: 83−91.
[34] HAN Y M, ZHU L, ZHANG H, et al. Synergistic effect of gellan gum and guar gum on improving the foaming properties of soy protein isolate-based complexes: interaction mechanism and interfacial behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 339: 122202.
[35] LI J X, YADAV M P, LI J L. Effect of different hydrocolloids on gluten proteins, starch and dough microstructure[J]. Journal of Cereal Science, 2019, 87: 85−90.