黄倩颖, 刘丽莉, 程伟伟, 等. 钙离子交联儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维水凝胶的相互作用及特性分析 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(14): 93−102. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070229

HUANG Qianying, LIU Lili, CHENG Weiwei, et al. Interaction and Characterisation Analysis of Calcium Ion-crosslinked Catechin-Ovalbumin Amyloid Fibril Hydrogels[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(14): 93−102. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070229

·研究与探讨·

钙离子交联儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维水凝胶的相互作用及特性分析

黄倩颖[1], 刘丽莉[1,2,3,4,*], 程伟伟[1], 张新帅[1], 丁　玥[1], 徐宝成[1]

（1.河南科技大学食品与生物工程学院, 河南洛阳 471023;
2.国家食品加工与安全实验教学示范中心, 河南洛阳 471023;
3.食品加工与质量安全控制国际联合实验室, 河南洛阳 471023;
4.食品微生物河南省工程技术研究中心, 河南洛阳 471023）

摘　要: 为探究不同 Ca^{2+}浓度（对照组、Ca_1 0.86 mmol/L、Ca_2 2.58 mmol/L、Ca_3 17.2 mmol/L、Ca_4 34.4 mmol/L）对儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维水凝胶（catechin-ovalbumin amyloid fibril hydrogels，C-OVAF）结构及理化特性的影响，通过硫黄素 T 荧光光谱、圆二色谱、流变、低场核磁、粒径、电位、表面疏水性、抗氧化实验、扫描电镜及分子对接等技术系统分析。结果显示，与对照组相比，Ca^{2+}交联显著改变二级结构（α-螺旋由（对照）6% 增至（Ca_4）12%，β-转角由（对照）16% 增至（Ca_3）29%，β-折叠由（对照）50% 降至（Ca_4）43%，无规则卷曲由（对照）28% 降至（Ca_3）15%）；随 Ca^{2+}浓度增加，储能模量（G'）先升后降，Ca_2 组 G'最高（网络密度、弹性最大），低场核磁证实该浓度下比例提升，保水性显著优化、表面疏水性最低、DPPH、$ABTS^+$自由基的清除率分别达 61.9%、53.4%，抗氧化活性最优，同时体系粒径与电位趋于稳定；扫描电镜显示 Ca_2 组形成规整连续的网络结构，分子对接证实 C-OVAF 通过疏水作用和氢键形成复合物，Ca_2 组 Ca^{2+}可经配位作用强化分子间相互作用。综上，Ca^{2+}交联能显著改善 C-OVAF 水凝胶结构与性能，Ca_2（2.58 mmol/L）浓度可平衡分子作用力能同步优化保水性和抗氧化性，本研究可为金属离子交联多酚-蛋白水凝胶的性能调控、制备优化及食品加工应用提供理论指导。

关键词: 卵白蛋白, 儿茶素, 卵白蛋白淀粉样纤维, Ca^{2+}, 交联, 水凝胶

中图分类号: TS201.2　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)14−0093−10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070229

本文网刊:

Interaction and Characterisation Analysis of Calcium Ion-crosslinked Catechin-Ovalbumin Amyloid Fibril Hydrogels

HUANG Qianying[1], LIU Lili[1,2,3,4,*], CHENG Weiwei[1], ZHANG Xinshuai[1], DING Yue[1], XU Baocheng[1]

（1.College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
2.National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Processing and Security, Luoyang 471023, China;
3.Henan International Joint Laboratory of Food Processing and Quality and Safety Control, Luoyang 471023, China;
4.Henan Engineering Technology Research Center of Food Microbiology, Luoyang 471023, China）

Abstract: To investigate the effects of different Ca^{2+} concentrations (control group, Ca_1 0.86 mmol/L, Ca_2 2.58 mmol/L, Ca_3 17.2 mmol/L, Ca_4 34.4 mmol/L) on the structure and physicochemical properties of catechin-ovalbumin amyloid fibril hydrogels (C-OVAF), conducted a systematic analysis using techniques such as thioflavin T fluorescence spectroscopy, cir-

收稿日期: 2025−07−18

基金项目: 2024 年度“十四五”国家重点研发计划项目（2024YFF1106202）; 河南省科技攻关（242102110092）; 河南省重大科技攻关项目（221100110500）; 河南科技大学校特聘教授科研经费（13510004）。

作者简介: 黄倩颖（1998−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 畜产品科学与食品生物技术, E-mail: 1481249017@qq.com。

*** 通信作者:** 刘丽莉（1974−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 畜产品科学与食品生物技术, E-mail: yangliuyilang@126.com。

cular dichroism spectroscopy, rheology, low-field NMR, particle size analysis, Zeta potential measurement, surface hydrophobicity assessment, antioxidant experiments, scanning electron microscopy, and molecular docking. The results showed that, compared with the control group, Ca^{2+} cross-linking significantly altered the secondary structure (α-helix increased from 6% in the control to 12% in Ca_4, β-turns increased from 16% (control) to 29% (Ca_4), β-sheets decreased from 50% (control) to 43% (Ca_4), and random coils decreased from 28% (control) to 15% (Ca_3). As Ca^{2+} concentration increased, the storage modulus (G') first rose and then fell, with the Ca^{2+} group exhibiting the highest G' (indicating the highest network density and elasticity). Low-field nuclear magnetic resonance confirmed an increase in the proportion at this concentration, with significantly optimized water retention, the lowest surface hydrophobicity, and DPPH, $ABTS^+$ radicals reached 61.9% and 53.4%, respectively, with optimal antioxidant activity, while the system's particle size and Zeta potential stabilized. Scanning electron microscopy revealed that the Ca_2 group formed a regular, continuous network structure, and molecular docking confirmed that C-OVAF forms complexes via hydrophobic interactions and hydrogen bonding, with Ca^{2+} in the Ca_2 group enhancing intermolecular interactions through coordination. In summary, Ca^{2+} crosslinking significantly improves the structure and properties of C-OVAF hydrogels. A Ca^{2+} concentration of 2.58 mmol/L balances molecular intermolecular forces to simultaneously optimize water retention and antioxidant activity. This study provides theoretical guidance for the performance regulation, preparation optimization, and food processing applications of metal ion-crosslinked polyphenol-protein hydrogels.

Key words: ovalbumin; catechin; ovalbumin amyloid fibrils; Ca^{2+}; cross-linking; hydrogel

水凝胶是一种由聚合物链通过物理或化学交联形成的三维网络结构材料，以其高含水量、可调的质构特性和良好的生物相容性在食品领域受到广泛关注。在食品工业中，水凝胶可作为营养素包埋与递送载体、脂肪替代品以及特殊口感食品的结构基质，展现出巨大的应用潜力[1]。在众多构建水凝胶的生物聚合物中，由食物蛋白质自组装形成的淀粉样蛋白纤维（amyloid protein fibrils, APFs），因其规整的 β-折叠结构和优异的表面活性，已成为制备功能性食品凝胶的优质前体。其中卵白蛋白淀粉样纤维（OVAF）因其卓越的稳定性和凝胶特性，被广泛认为是构建高性能食品水凝胶的理想材料之一[2−4]。

为克服单一 OVAF 凝胶在功能性与机械强度上的局限，将其与天然多酚复合是当前研究的热点。多酚可通过非共价相互作用修饰蛋白纤维，从而优化凝胶性能。例如，Wang 等[5] 利用白藜芦醇与卵白蛋白淀粉样纤维自组装构建了可用于功能食品递送系统的水凝胶；Zeng 等[6] 则证实单宁酸（Tannic acid, TA）的引入能显著增强 OVAF 水凝胶的抗氧化性与抗菌性能。儿茶素（Catechin）作为一种膳食多酚，其多羟基结构赋予其优异的抗氧化活性及与蛋白质结合的强能力[7]。Zhang 等[8] 在豌豆蛋白淀粉样纤维与表没食子儿茶素没食子酸酯（EGCG）的研究中，成功构建了性能增强的多酚-蛋白复合水凝胶，这预示着儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维复合体系在开发功能性食品凝胶方面具有广阔前景。然而，非共价作用力构建的凝胶网络机械强度往往不足。引入金属离子交联是强化生物聚合物凝胶的有效策略。研究表明，Ca^{2+} 可与海藻酸钠的羧基等基团配位，形成一种被称为“蛋盒结构”的有序三维网络，从而显著增强玉米淀粉-海藻酸钠双网络水凝胶的机械强度并改变其微观结构[9]。类似地，Xu 等[10] 也发现 Ca^{2+} 能通过改变交联密度，多维度调控纳米叶黄素水凝胶的性能及其对功能因子的负载释放行为。这些研究均证实 Ca^{2+} 是调控食品凝胶结构与性能的关键因子。但 Ca^{2+} 在多酚-蛋白复合体系中的结构调控机制尚不明确。现有研究多集中于二元复合体系，缺乏对 Ca^{2+} 浓度梯度下蛋白-多酚-金属离子三元体系结构与功能演化规律的系统性研究。

针对上述研究不足，本研究旨在系统阐明 Ca^{2+} 对 C-OVAF 复合水凝胶的结构与特性影响规律。研究将首先从分子水平揭示 Ca^{2+} 与 C-OVAF 的相互作用，进而在宏观与微观尺度系统分析不同浓度 Ca^{2+} 对复合水凝胶结构、理化特性及功能活性的影响。本研究旨在揭示 Ca^{2+} 在该复合凝胶体系中的交联规律，以期为基于卵白蛋白淀粉样纤维的高性能食品凝胶材料的开发提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

卵白蛋白（Albumin）（纯度≥80%） 上海源叶生物科技有限公司；儿茶素（Catechin）（AR）（纯度≥98%） 合肥博美生物科技有限公司；8-苯胺-1-萘磺酸（纯度≥96%） 上海麦克林生化科技有限公司；DPPH（1,1-二苯基-2-苦基肼自由基）（纯度≥99%） 上海蓝季科技发展有限公司；实验所用试剂为分析纯；所用水为超纯水。

TDZ5-BP 高速冷冻离心机 长沙湘锐有限公司；LGJ-10D 真空冷冻干燥机 上海旦鼎国际贸易有限公司；Multiscan FC 酶标仪 赛默飞世尔有限公司；Caryeclpise 荧光分光光度计 美国 Aglient-Caryelipse 公司；HH-2 数显恒温水浴锅 常州朗越仪器制造有限公司；85-2A 型数显恒温测速磁力搅拌器 常州荣华仪器制造有限公司；UV-2600 型紫外可见分光光度计 日本岛津公司；DH-R-1 流变仪 美国 TA 公司；Chirascan 型圆二色光谱仪 英国应用光物理公司；NMI20-015V-1 低场核磁共振成像

分析仪　上海纽迈电子科技有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　卵白蛋白淀粉样纤维的制备　根据董尧君[11]的方法并稍作修改。将卵白蛋白溶解于超纯水中，制备质量浓度为 4% 的卵白蛋白溶液。使用磁力搅拌器在室温下以 600 r/min 搅拌卵白蛋白溶液 4 h，置于 4 ℃ 冰箱中过夜进一步溶解。随后将溶液在 4 ℃ 下以 3600 r/min 离心 15 min，以除去未溶解物质；再用 6 mol/L HCl 溶液调节 pH 至 2.0，置于 85 ℃ 恒温水浴中，以 200 r/min 的转速搅拌 24 h，制得 OVAF，于 4 ℃ 条件下保存备用。

1.2.2　水凝胶的制备　参照 Li 等[12]的方法并稍作修改。将适量儿茶素溶于 pH 为 5.8 的 Bis-Tris 缓冲溶液中，得到 10 mg/mL 儿茶素溶液（经预实验确定此浓度为儿茶素的最佳浓度）。按 OVAF 溶液与儿茶素溶液 5∶4 的比例，将儿茶素溶液缓慢加入 OVAF 溶液中，随后加入溶解好的 Ca^{2+}，制得 Ca^{2+}交联的水凝胶溶液，其组别分别为：对照组（只加儿茶素和卵白蛋白淀粉样纤维，不加 Ca^{2+}）、Ca_1 0.86 mmol/L、Ca_2 2.58 mmol/L、Ca_3 17.2 mmol/L、Ca_4 34.4 mmol/L。

1.2.3　硫黄素 T 荧光光谱分析　参照陈惠等[13]的方法稍作修改。取各组 Ca^{2+}交联的水凝胶样品 1 mL，加入硫黄素 T（ThT）工作液（浓度 10 μmol/L），避光反应 30 min 后进行测定。以去离子水为空白对照。采用荧光分光光度计扫描荧光光谱，激发波长为 440 nm，发射波长范围为 460~600 nm，狭缝宽度 5 nm，扫描速率 240 nm/min。所有样品测定均重复三次，取平均值绘制荧光光谱曲线。

1.2.4　圆二色性光谱（CD）分析　参照韩倩云等[14]的方法稍作修改。将水凝胶样品浓度调整至 0.5 mg/mL，使用圆二色谱仪测定。在 25 ℃ 下使用对流偏振计上的 1 mm 光程池将光谱范围设为 180~260 nm。扫描速度和带宽分别控制在 100 nm/min 和 1.0 nm。从每个光谱中减去用 pH5.8 的 Bis-Tris 缓冲溶液获得的基线数据，以确保准确度。应用圆二色谱分析软件计算二级结构。

1.2.5　表面疏水性测定　参照于文婧等[15]的方法稍作修改。称取 23.95 mg 8-苯胺-1-萘磺酸（8-Anilino-1-naphthalenesulfonic acid, ANS）溶于 10 mL PBS（pH7.4）中，制备 8 mmol/L 的 ANS 原液，于棕色离心管中避光保存。将水凝胶溶液用 PBS（pH2.0）稀释为 0.1 mg/mL，各取 4 mL 该稀释液与 20 μL ANS 原液混合，室温避光放置 15 min 后，使用 1 cm 石英比色皿在荧光分光光度计上检测荧光强度。具体参数设置为：激发波长 380 nm，发射波长在 400~650 nm。

1.2.6　流变特性分析　参考 Zheng 等[16]的方法并稍加修改。使用 40 mm 平板夹具，板间隙间距设置为 1 mm，扫描频率为 1~100 rad/s，温度设定为 25 ℃，应变为 0.1% 对样品进行动态流变测定。

1.2.7　低场核磁　参考吴彤等[17]的方法并稍作修改。取约 2 g 凝胶溶液样装入核磁共振玻璃管中，测定样品的自旋-自旋弛豫时间（T_2）。试验参数为：回波个数（number of echoes, NECH）=6000，重复扫描次数（number of scans, NS）=4，重复采样等待时间（time waiting, TW）=4000 ms。

1.2.8　粒径、电位测定　参考杜慧颍等[18]的方法并稍作修改。取水凝胶的溶液，调整浓度为 0.15 mg/mL 左右，使用电位测定仪测定粒径和 Zeta 电位。

1.2.9　抗氧化性测定　参考叶君等[19]的方法并稍加修改。分别称取水凝胶冻干样品各 10 mg 置于 pH7.4 的 PBS 缓冲溶液（制成 1 mg/mL 的样液）和 DPPH 乙醇溶液（0.075 mg/mL）中（相同浓度的缓冲溶液为对照），在 37 ℃ 下的恒温振荡器中避光振荡 30 min。取出后，溶液分别使用酶标仪在 517 nm 波长处测定吸光度。DPPH 自由基清除率计算见式（1）。

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%)=\left(1-\frac{A_i-A_j}{A_0}\right)\times 100 \quad \text{式（1）}$$

式中，A_0 为对照组（缓冲溶液代替样品溶液）DPPH 自由基的吸光度；A_i 为加入样品后 DPPH 自由基的吸光度；A_j 为未加入 DPPH 自由基的吸光度。所有实验都是三次重复。

参照叶君等[19]的方法，测定 $ABTS^+$自由基清除率，并稍加修改。取 8 mL ABTS 溶液和 2.0 mL 待测样液，混合后于室温下暗反应 8 min，于 734 nm 处测定吸光度。$ABTS^+$自由基清除能力计算见式（2）。

$$ABTS^+\text{自由基清除率}(\%)=\frac{A_D-A_E}{A_D}\times 100 \quad \text{式（2）}$$

式中，A_D 为不加样品自由基的吸光度；A_E 为加样品和 $ABTS^+$自由基的吸光度。所有实验都是三次重复。

1.2.10　扫描电子显微镜观察　参考刘小琴等[20]的方法并稍加修改。分别取对照组和不同 Ca^{2+}浓度的水凝胶冻干样置于样品台的导电胶上，喷涂 10 nm 厚度的金。通过扫描电子显微镜放大 100 倍进行样品微观结构观察。

1.2.11　儿茶素与卵白蛋白分子对接　参考朱欣瑶等[21]的方法并稍作修改。模拟分析天然卵白蛋白（OVA）与儿茶素的相互作用，OVA 的晶体结构（PDB ID: 5YKB）和儿茶素的结构分别从 RCSB 和 PubChem 数据库获取。采用 AutoDockTools-1.5.6 软件，对 OVA 进行去除水分子、加氢处理并设置为受体；对儿茶素进行加氢、检测扭转键，选择扭转键等操作，并将其设置为配体，使其自动分布电荷。将处理后的 OVA 及儿茶素置于对接盒子之中以半柔性对接，运行 AutoDock4 进行分子对接模拟，选择评

分最高的对接结果作为研究对象，最后通过 PyMOL 对分子对接的结果作图和可视化分析。

1.3 数据处理

每组试验均做 3 次平行，利用 Origin2022 软件对数据进行处理及作图，利用 SPSS 软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 硫黄素 T 荧光光谱分析

硫黄素 T(ThT)是一种常用于检测淀粉样纤维形成的荧光染料。当与富含交叉 β-折叠结构的淀粉样纤维结合时，其荧光强度会显著增强。如图 1 所示，OVA 的 ThT 荧光强度较低，而卵白蛋白淀粉样纤维(OVAF)的 ThT 荧光强度则大幅上升。该结果表明，在纤维形成过程中，OVA 的构象发生了显著转变，从相对无序的天然状态重组为富含有序 β-折叠的淀粉样纤维结构，从而验证了 OVAF的形成[22]。进一步观察 Ca^{2+}对水凝胶中 ThT 荧光行为的影响发现，与纯 OVAF 相比，加入 Ca^{2+}后，荧光强度出现一定程度下降，这可能源于 Ca^{2+}与儿茶素酚羟基及 OVAF 表面羧基等官能团发生配位作用，部分阻碍了 ThT 与纤维结构的结合，或干扰了维持 ThT 高荧光状态所需的分子环境[23]。从 Ca_1 到 Ca_2组，随着 Ca^{2+}浓度升高，ThT 荧光强度出现小幅下降，这可能源于低浓度 Ca^{2+}与儿茶素酚羟基及 OVAF 表面羧基等官能团发生配位作用，部分阻碍了 ThT 与纤维结构的结合，或干扰了维持 ThT 高荧光状态所需的分子环境[13]。从 Ca_2 到 Ca_4 组，随着 Ca^{2+}浓度继续升高，ThT 荧光强度呈逐步回升趋势，且 Ca_4 组的荧光强度为所有交联组中最高。该现象可归因于高浓度 Ca^{2+}介导的离子交联作用促进了水凝胶网络的结构有序化，使更多淀粉样纤维区域趋于稳定并形成更规整的超分子排列；同时，交联结构的优化也减轻了 ThT 分子的自淬灭效应，二者共同推动了荧光信号的回升与增强。该现象可归因于 Ca^{2+}介导的离子交联作用促进了水凝胶网络的结构有序化，使更多淀粉样纤维区域趋于稳定并形成更规整的超分子排列。同时，交联结构的优化也可能减轻 ThT 分子的自淬灭效应，从而共同导致荧光信号的增强[24]。综上，Ca^{2+}交联对 C-OVAF 水凝胶的淀粉样结构具有浓度依赖性的双重调控作用：低浓度 Ca^{2+}(Ca_1~Ca_2)会对纤维的初始组装产生一定扰动，降低 ThT 荧光强度；而随着 Ca^{2+}浓度进一步升高(Ca_2~Ca_4)，离子交联的促进效应逐渐占据主导，推动纤维网络向更有序、稳定的方向发展，使 ThT 荧光强度逐步回升。其中，Ca_4 组表现出最高的 ThT 荧光强度，说明高浓度 Ca^{2+}交联更有利于形成规整有序的淀粉样纤维网络结构，这一规律与 Tang 等[25] 关于蛋白质-多酚复合物结构-功能关系的研究结果一致。

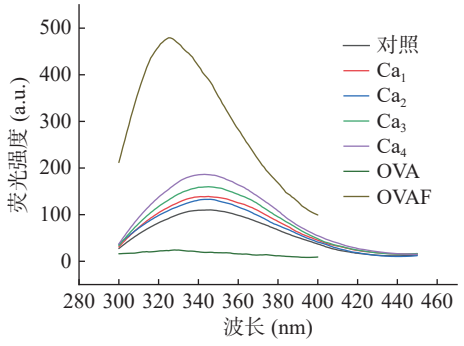


图 1 不同 Ca^{2+}添加量水凝胶以及 OVA 与 OVAF 的硫黄素 T 荧光

Fig.1 Sulphurine T fluorescence of hydrogels with varying Ca^{2+} concentrations, OVA and OVAF

2.2 圆二色谱分析

二级结构是蛋白质最基本的构象，是反映蛋白质结构变化的重要指标，而圆二色谱是用于表征蛋白质二级结构变化的一个重要分析手段[26]。如图 2A 所示，5 组样品的特征峰的位置和强度存在差异，表明 Ca^{2+}的加入对水凝胶的二级结构产生了影响。与对照组相比，添加 Ca^{2+}后的 Ca2、Ca3、Ca4 组水凝胶在 190 nm 处的峰强度降低。这一现象表明，Ca^{2+}的交联作用可能促使卵白蛋白淀粉样纤维的构象发生变化，通过形成新的分子间相互作用或改变原有氢键、疏水作用等，重塑了水凝胶的二级结构，使其有序性提高。图 2B 可知，与对照组相比，水凝胶中 α-螺旋和 β-转角含量呈上升趋势，β-折叠和无规则卷曲含量呈下降趋势。其中，α-螺旋、β-折叠、β-转角及无

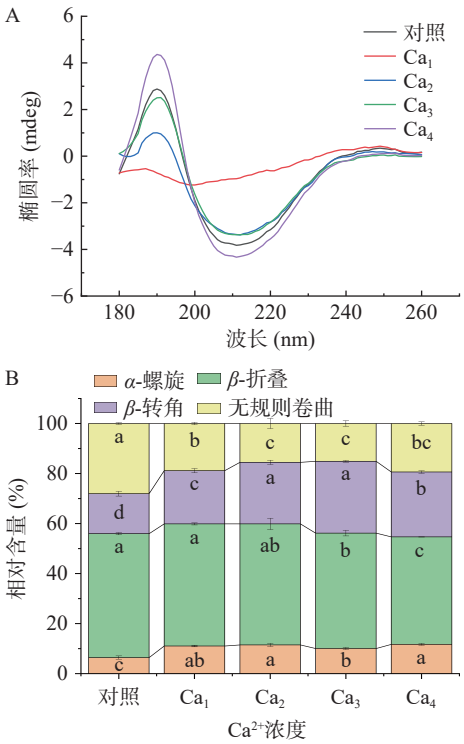


图 2 Ca^{2+}不同浓度水凝胶的圆二色谱(A)及二级结构含量(B)

Fig.2 Circular dichroism spectra (A) and secondary structure content (B) of hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

注：不同小写字母代表显著性差异(P<0.05)；图 3、图 6~图 7 同。

规则卷曲含量的组间差异均存在显著差异（$P<0.05$），高浓度 Ca^{2+}处理组对二级结构的影响更为显著。上述结果进一步证实，Ca^{2+}的添加对水凝胶的二级结构具有调控作用，主要表现为 α-螺旋含量由（对照）6% 增至（Ca_4）12%，β-转角由（对照）16% 增至（Ca_3）26%，β-折叠由（对照）50% 降至（Ca_4）43%，无规则卷曲由（对照）28% 降至（Ca_3）15%；β-转角和 α-螺旋含量显著（$P<0.05$）增加，这与图 2A 中峰强度降低的结果一致。由于 α-螺旋结构主要由氢键维持，其含量的显著增加也提示水凝胶内有新的氢键形成；而无规则卷曲含量显著减少，则表明蛋白质结构的随机性降低，复合物的结构更趋稳定[27]。这与吴彤等[28]研究的 NaCl 和茶多酚对碱诱导鸡蛋清凝胶流变学特性中的圆二色谱的 NaCl 组的 α-螺旋含量显著上升结果一致。

2.3　表面疏水性分析

表面疏水性能反映蛋白质构象和功能变化，对蛋白质整体功能特性起着关键作用，也是衡量与外界极性水环境相连的蛋白质表面疏水基团数量的重要标志[29]。如图 3 所示，与对照组相比，Ca^{2+}的加入显著改变了水凝胶的表面疏水性。在较低 Ca^{2+}浓度（Ca_1、Ca_2 组）区间，表面疏水性显著低于对照组（$P<0.05$），其中 Ca_2 组的降低幅度达到最大。当体系中加入低浓度 Ca^{2+}时，二价离子首先与水凝胶网络中带负电的基团（如羧基、羟基）发生轻度交联，诱导网络结构发生局部收缩。这种收缩会破坏蛋白质分子链间的弱相互作用，使原本被包埋在分子内部的亲水基团暴露于凝胶表面，从而降低材料的表面疏水性[30]。Ca_1 组中 Ca^{2+}浓度较低，仅发生了有限的交联反应，亲水基团的暴露程度有限，因此表面疏水性仅出现小幅下降；而 Ca_2 组中 Ca^{2+}浓度升高，交联反应增强，网络收缩程度加剧，亲水基团暴露更为充分，因此表面疏水性的降低幅度显著高于 Ca_1 组（$P<0.05$）。这一梯度变化直接证明了低浓度下“交联程度提升→亲水基团暴露增加→表面疏水性降低”的因果关系，也为后续高浓度效应的讨论提供了基线对照[31]。该现象与 Zhou 等[32]在纳米纤维素调控大豆蛋白淀粉样纤维凝胶行为中的结果一致：外部组分的引入可改变蛋白质的聚集状态，促使疏水残基向分子内部隐藏，进一步降低表面疏水性。随着 Ca^{2+}浓度进一步增加（Ca_3 组），表面疏水性出现显著（$P<0.05$）回升。这主要是由于高浓度 Ca^{2+}引发了更密集的交联。这种密集的交联一方面可能促使水凝胶内部发生相分离，形成疏水微区，其机制类似于明胶水凝胶中各向异性网络诱导疏水氨基酸富集，从而选择性结合疏水分子的现象[33]。另一方面，交联反应的加剧会消耗体系中的部分亲水基团或引发蛋白质构象变化，导致疏水残基暴露。类似地，在何荣军等[34]双醛淀粉交联纤维素纳米晶/淀粉复合薄膜的研究中也观察到，随交联剂浓度提升，因羟基被大量消耗，材料表面疏水性显著增加。这一机制与 Ca^{2+}交联诱导水凝胶表面疏水性回升的现象具有相似性。在高浓度 Ca^{2+}中，Ca_4 组表面疏水性介于 Ca_2、Ca_3 组之间（$P<0.05$），说明在更高 Ca^{2+}浓度下，亲水暴露与疏水聚集效应趋于平衡，交联对表面性质的影响进入稳定区间。这一“先降后升再平衡”的非线性变化趋势，证实了多价离子可通过浓度依赖性的交联作用，动态调整蛋白质凝胶的特性。

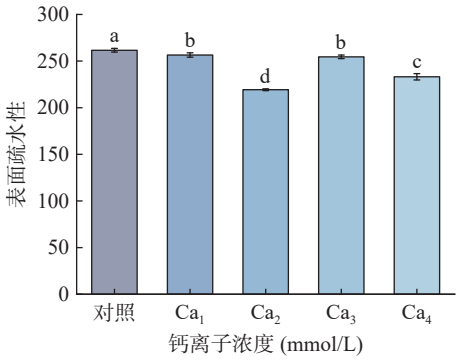


图 3　不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的表面疏水性

Fig.3　Surface hydrophobicity of hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

2.4　流变特性分析

由图 4A 和图 4B 可知，对照组在整个角频率变化区间内，其储能模量（G'）与损耗模量（G"）均处于较低水平，且 G"普遍高于 G'；Ca_2 组储能模量（G'）较对照组提高约 46%。这表明对照组水凝胶弹性较弱、粘性占主导，其结构主要依赖较弱的非共价相互作

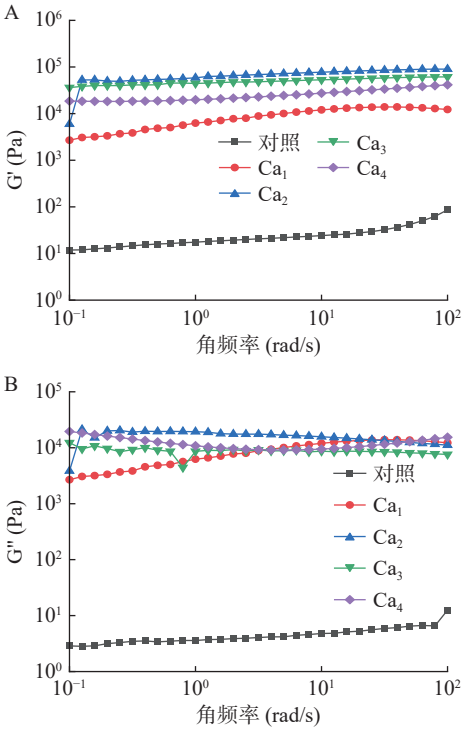


图 4　不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的流变特性

Fig.4　Rheological properties of hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

注：A 为储能模量；B 为损耗模量。

用维持, 交联网络稀疏松散, 导致宏观结构稳定性较差[35]。与对照组相比, 添加 Ca^{2+}的水凝胶其 G'与 G"均表现出不同程度的提升, 说明 Ca^{2+}作为交联剂, 可与 C-OVAF 体系中的极性基团(如羧基)结合, 形成离子交联键, 从而增强分子间作用力, 改善网络结构。进一步观察发现, Ca^{2+}浓度对模量的提升效果呈现先增强后减弱的趋势: Ca_2 组的 G'和 G"达到最大值, 表明该浓度下的 Ca^{2+}通过适度的桥接作用, 有效促进了分子链交联, 形成了更为致密稳定的网络结构。然而当 Ca^{2+}浓度增加至 Ca_3、Ca_4 组时, G'和 G"反而出现回落。这可能是由于过量的 Ca^{2+}在分子间形成局部交联密度过高的“离子簇”, 破坏了原有均匀、连续的网络结构, 从而导致凝胶的整体弹性下降。这一现象与薛紫曦等[36] 在大豆种皮多糖-蛋白复合体系中所观察到的“过量组分破坏凝胶连续性”的结果相类似。综上, 适当浓度 Ca^{2+}可优化水凝胶的相互作用网络, 而过高浓度则会因交联不均导致结构弱化, 这为调控 C-OVAF 复合水凝胶的流变性能提供了重要参考。

2.5 低场核磁分析

低场核磁常用于测定凝胶系统中各组分的横向弛豫时间 T_2, 分析水分子的迁移率与比例, 进而反应水凝胶对水的结合能力。水凝胶中的水依据 T_2 范围可分为三类, 即结合水(T_{21}: 0~10 ms)、不易流动水(T_{22}: 10~100 ms)和自由水(T_{23}: 100~1000 ms)。通常, T_2 缩短表明水分流动性减弱, T_2 延长意味着水分流动性增强[37]。由图 5 可知, 对照组水凝胶中结合水和不易流动水占比相对较低, 自由水占比较大, 说明其网络结构较为松散, 对水分的束缚能力有限, 水分流动性较强。表 1 可知, 与对照组相比, 结合水(T_{21})在 Ca_1 组显著(P<0.05)升高, 说明低浓度 Ca^{2+}可短暂增强其流动性; 后续 Ca_2~Ca_4 组回落, A_{21} 显示对照、Ca_4 组占比高, 体现高浓度 Ca^{2+}对结合水比例的回调稳定。不易流动水(T_{22})在 Ca_1、Ca_2 组显著升高(P<0.05), 说明低浓度 Ca^{2+}先增强其流动性; Ca_3、Ca_4 组 T_{22} 骤降, 不易流动水的峰面积(A_{22})在对照组中占比最高, 且显著高于所有 Ca^{2+}处理组(P<0.05), 反映 Ca^{2+}交联作用对不易流动水的束缚增强, 使其比例降低。与对照组相比, 自由水的横向弛豫时间(T_{23})在 Ca_1 组显著延长(P<0.05), 说明低浓度 Ca^{2+}交联不足, 网络结构松散, 自由水流动性增强。Ca_2 组的 T_{23} 虽较 Ca_1 组下降, 但仍与对照组无显著差异, 而其 A_{23} 占比仍维持在与 Ca_1 组相当的高水平, 且显著性高于对照组(P<0.05), 说明此时交联网络已初步形成, 但对自由水束缚尚未达到显著降低其比例的程度[38]。综上所述, Ca^{2+}通过交联作用改变水凝胶网络结构, 调控不同状态水分的分布与流动性。随着 Ca^{2+}浓度升高, 水凝胶网络呈现“低浓度疏松-中浓度致密-高浓度过度交联”的变化: 低浓度 Ca^{2+}(Ca_1/Ca_2)交联不足, 网络疏松导致自由水比例(A_{23})显著升高, 水分流动性增强; 中浓度 Ca^{2+}(Ca_3)交联网络开始致密化, 不易流动水(T_{22})流动性被限制, 自由水流动性(T_{23})回落, 但自由水比例仍维持较高水平; 高浓度 Ca^{2+}(Ca_4)过度交联, 自由水比例回落至对照水平, 但结构僵化风险增加。其中, Ca_2 组并非通过降低自由水比例实现水分束缚优化, 而是通过适度交联, 实现了网络结构与水分分布的动态平衡: 其不易流动水流动性(T_{22})显著高于对照组, 结合水比例无显著变化, 同时自由水流动性(T_{23})已开始回落, 既避免了低浓度下网络过度疏松导致的水分流失风险, 也未出现高浓度下过度交联引发的结构僵化问题, 为水凝胶的保水性与力学性能平衡提供了良好基础。

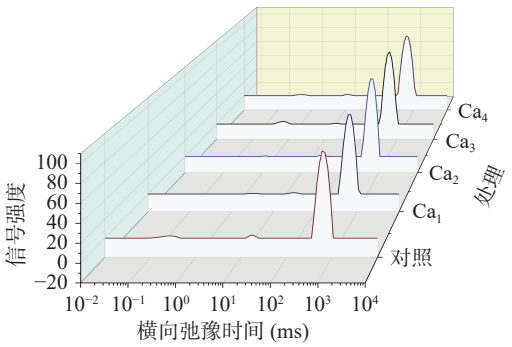


图 5 不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的横向弛豫时间的影响

Fig.5 Effect of Ca^{2+} concentration on the transverse relaxation time of hydrogels

2.6 粒径电位分析

粒径分布可反映蛋白质的聚集程度。由图 6A 可知, 粒径与电位分析显示体系稳定性增强。对照组水凝胶的粒径反映了 C-OVAF 自身聚集所形成的水凝胶尺寸。随着 Ca^{2+}浓度的增加, 粒径呈现出先增

表 1 不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的横向弛豫时间(T_2)和相应的峰面积比

Table 1 Transverse relaxation time (T_2) and corresponding peak area ratios of hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

Ca^{2+}浓度	弛豫时间(ms)			峰面积占比(%)		
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	A_{21}	A_{22}	A_{23}
对照	0.213±0.02^{b}	12.182±0.50^{b}	458.676±10.20^{b}	3.087±0.15^{a}	1.807±0.05^{a}	95.105±0.80^{b}
Ca_1	2.283±0.1^{a}	24.479±0.60^{a}	619.256±15.30^{a}	0.641±0.08^{c}	1.224±0.06^{c}	98.136±0.65^{a}
Ca_2	0.37±0.03^{b}	24.479±0.55^{a}	427.367±12.40^{ab}	0.377±0.05^{c}	1.112±0.04^{c}	98.511±0.70^{a}
Ca_3	0.08±0.01^{b}	9.169±0.30^{c}	458.676±9.80^{b}	1.509±0.10^{b}	1.112±0.05^{c}	97.379±0.55^{a}
Ca_4	0.189±0.02^{b}	6.972±0.25^{d}	458.676±10.50^{b}	2.765±0.12^{a}	1.463±0.07^{b}	95.773±0.60^{b}

注: 同列不同字母表示差异显著, P<0.05。

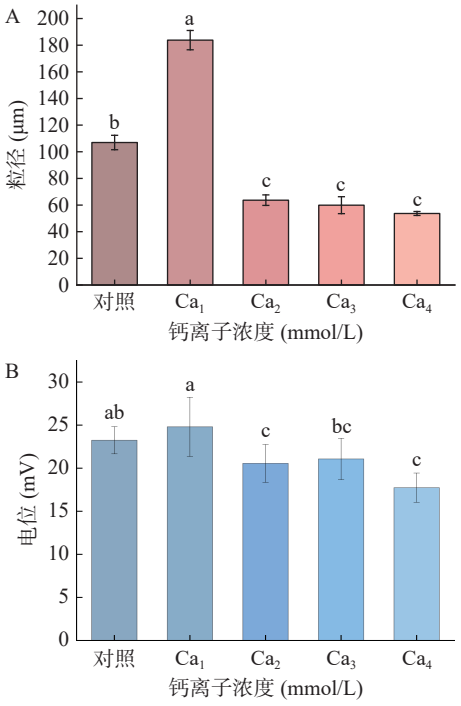


图 6　不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的粒径和电位

Fig.6　Particle size and potential of hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

注：A 为粒径；B 为电位。

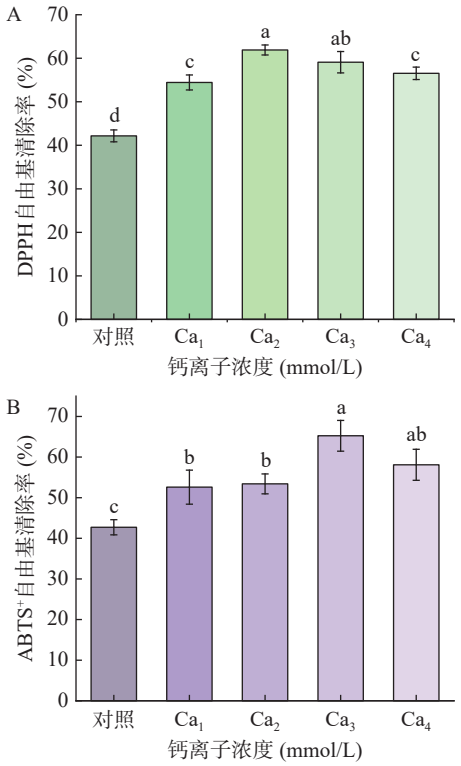


图 7　不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的 DPPH 和 $ABTS^{+}$的自由基清除率

Fig.7　Radical scavenging rates of DPPH and $ABTS^{+}$ in hydrogels at different Ca^{2+} concentrations

大后降低的趋势。Ca_1 组粒径较对照组显著增大（P<0.05），这可能是因为 Ca^{2+}的加入促进了其与水凝胶的相互作用；结合 Zeta-电位结果，此时水凝胶表面电荷量增多，内部静电斥力增强，推动颗粒聚集，进而导致粒径增大，这与姜来等[39]在松仁蛋白-刺槐豆胶共价复合物中随油相体积分数的增大，Pickering 乳液平均粒径增大的研究结果相似。而 Ca_2、Ca_3、Ca_4 组粒径较 Ca_1 组显著降低（P<0.05），这是由于 Ca^{2+}浓度升高后，交联作用增强且交联点分布更分散，使网络孔径缩小，最终导致粒径减小[40]。由图 6B 可知，Zeta-电位结构与粒径变化趋势相呼应，对照组电位较低（约 23 mV），反映了儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维水凝胶自身的表面电荷特性；Ca_1 组电位较对照组显著上升（P<0.05），这是由于带正电的 Ca^{2+}与水凝胶表面负电荷位点结合，在中和部分负电荷同时使表面正电荷相对增多，加之交联作用改变了水凝胶的结构与表面电荷分布，共同促使电位升高；与 Ca_1 相比，Ca_2、Ca_3、Ca_4 电位显著下降（P<0.05）。原因主要有两方面：一是随着 Ca^{2+}浓度进一步增加，过量 Ca^{2+}持续结合表面电荷，使可结合位点逐渐饱和，电荷中和达到一定程度后电位不再大幅上升；二是结合粒径分析可知，水凝胶粒径减小、结构分散，表面电荷间的相互作用发生改变，促使电位逐步降低并趋于稳定[41]。

2.7　抗氧化性分析

采用 DPPH、$ABTS^{+}$自由基清除率法测定经 Ca^{2+}交联的水凝胶的抗氧化活性，结果如图 7A、图 7B 所示。对照组的两种自由基清除率相对较低，表明未经 Ca^{2+}交联的水凝胶抗氧化性较弱，其内部抗氧化成分未能充分发挥作用。经过 Ca^{2+}交联后，Ca_1 组的 DPPH 和 $ABTS^{+}$自由基清除率均显著升高（P<0.05），抗氧化性得到较大提升[42]。其中 Ca_2 组 DPPH 与 $ABTS^{+}$自由基清除率分别达 61.9% 和 53.4%，说明该组水凝胶的交联网络结构达到理想的状态—Ca^{2+}的交联作用改变了水凝胶结构，形成的网络既有利于捕获自由基，又能促进抗氧化成分高效发挥作用，从而使自由基清除效果达到最佳。而 Ca_3、Ca_4 组的 DPPH 自由基清除率较 Ca_2 组较低（P<0.05），这是由于过高的 Ca^{2+}浓度导致水凝胶过度交联，其微环境发生改变，阻碍了抗氧化成分与自由基的反应，进而降低了抗氧化性。

2.8　扫描电镜分析

采用扫描电镜对 OVA、OVAF、对照组及 Ca^{2+}交

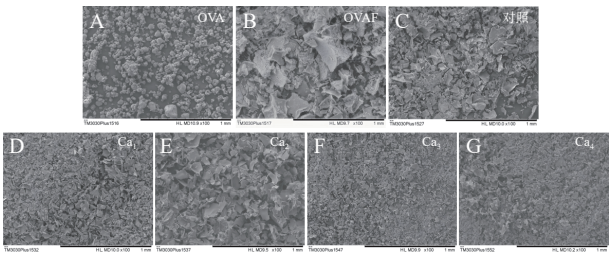


图 8　OVA、OVAF 和不同 Ca^{2+}浓度水凝胶的电镜图（100×）

Fig.8　Electron micrographs of OVA, OVAF and hydrogels at different Ca^{2+} concentrations (100×)

联水凝胶进行微观结构分析，结果如图 8 所示。其中，图 8A、图 8B 分别为 OVA 及 OVAF 的微观形态：OVA 呈现表面光滑的球形结构，而经酸热处理后形成的 OVAF 则表现为具有细小网络的片状结构[43]。对照组（图 8C）呈不规则杂乱的片状，孔隙分布不均，表明其仅依靠自身相互作用形成的网络结构松散且无序。加入 Ca^{2+}后，水凝胶（图 8D~图 8G）的微观结构逐渐向规则化、致密化转变，其中 Ca_2 组（图 8E）观察到更均匀的三维网络，这是由于该浓度的 Ca^{2+}通过适度交联作用，在分子间形成了均匀分布的离子键，既促进了片状结构的有序堆叠，又避免了因交联不足导致的孔隙紊乱或交联过度引发的结构团聚，从而使水凝胶网络的规整性和致密性达到最佳状态，进一步验证了前文流变及粒径分析中 Ca_2 组的结构优势。

2.9 儿茶素-卵白蛋白分子对接分析

分子对接是预测配体-受体相互作用模式的有效工具，可用于识别结合位点、作用力类型等关键信息[44]。本研究采用分子对接技术以探索儿茶素与卵白蛋白淀粉样纤维（OVAF）之间的潜在相互作用。由于 OVAF 为复杂超分子组装体，尚缺乏原子级分辨率结构，因此我们遵循该领域通用方法，以天然卵白蛋白（OVA）的三维结构为替代模型进行模拟分析[44]。对接结果显示，儿茶素与 OVA 的最佳结合位点位于其亚结构交界处的大疏水腔内（图 9），该区域被认为是 OVA 与小分子配体结合的主要活性区域之一[45]。在结合构象中，疏水相互作用是稳定复合物的主要驱动力；同时，儿茶素分子与 Asp-24、His-303、Cys-301、Ser-299 等关键氨基酸残基形成了稳定的氢键，进一步增强了结合亲和力与特异性。上述结果提示，在 OVAF 的实际组装体中，儿茶素亦可能通过类似的疏水环境与氢键作用，与上述残基或其结构同源微环境发生结合，从而影响纤维稳定性或组装行为。这与 Lü等[46] 在研究植物蛋白热凝胶化调控中所采用的分子模拟方法具有一致性。为从实验层面佐证前述分子作用机制的合理性，本研究结合 2.3 节表面疏水性结果进一步分析。表面疏水性可直观表征蛋白质构象重塑与界面理化特性差异。由图 3 结果可知，Ca^{2+}交联显著调控水凝胶表面疏水特性：低浓度 Ca^{2+}作用下凝胶网络发生收缩聚集，基团排布改变致使表面疏水性降低；而提高 Ca^{2+}浓度后，高强度交联诱导体系形成疏水微域、疏水残基再度暴露，最终使表面疏水性呈回升趋势，与前文构象及交联机制分析相互印证。值得强调的是，表面疏水性的变化趋势与分子对接所揭示的结合机制高度吻合。对接分析中识别出的儿茶素结合腔—即 OVA 的大疏水区域，在宏观层面正对应于 Ca^{2+}交联后所形成的疏水微区。这一空间与功能上的对应关系，不仅在分子水平验证了表面疏水性与结合位点的内在关联，也进一步支持了以 OVA 结构模拟 C-OVAF 互作行为的合理性与预测价值。综上所述，本研究通过分子对接与表面疏水性分析的交叉验证，从计算模拟与实验表征两个维度共同表明：儿茶素可能通过疏水作用与氢键结合于卵白蛋白的特定疏水区域，而 Ca^{2+}交联则可调控该区域的微环境暴露程度，从而影响其与儿茶素的结合行为。这为理解多酚-蛋白纤维相互作用机制提供了新的分子层面见解。

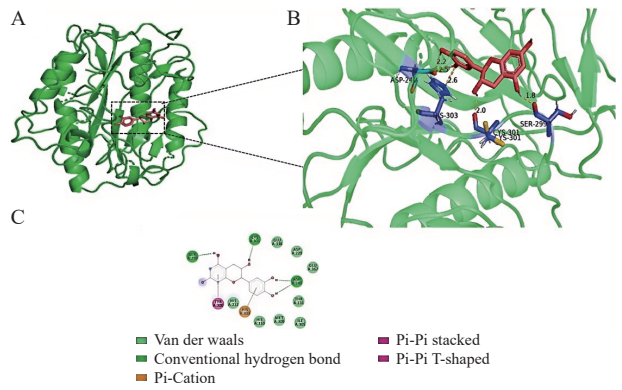


图 9 儿茶素与 OVA 互作的分子对接模拟图

Fig.9 Molecular docking simulation of the interaction between catechin and OVA

注：A：儿茶素和 OVA 的对接构象；B：儿茶素和 OVA 的结合位点；C：儿茶素与 OVA 之间相互作用残基的二维图。

3 结论

本研究系统考察了不同 Ca^{2+}浓度对儿茶素-卵白蛋白淀粉样纤维复合水凝胶结构与性能的影响。结果表明，适度 Ca^{2+}交联（Ca_2 组，2.58 mmol/L）能够改善凝胶的网络结构：硫黄素 T 荧光光谱显示纤维组装有序性提高；圆二色谱分析表明 α-螺旋含量由 6% 增至 12%，β-转角由 16% 增至 29%；表面疏水性呈现“先降后升再平衡”的非线性变化趋势。流变测试显示 Ca_2 组储能模量（G'）较对照组提高约 46%；低场核磁共振反映结合水与不易流动水比例上升 28%；粒径与电位分析显示体系稳定性增强。此外，Ca_2 组 DPPH 与 $ABTS^+$自由基清除率分别达 61.9% 和 53.4%；扫描电镜观察到更致密均匀的三维网络；分子对接表明 Ca^{2+}可增强儿茶素与蛋白纤维间的氢键及疏水相互作用。综上，低场核磁共振结果表明，Ca^{2+}交联显著改变凝胶水分分布，Ca_2 组不易流动水（T_{22}）比例显著提高，自由水比例降低，水分束缚能力增强，凝胶保水性显著改善、抗氧化性能及微观结构逐渐向规则化、致密化转变，其中 Ca_2 组观察到更均匀的三维网络，研究结果为开发功能性食品凝胶材料提供了参考。未来可进一步探索该复合水凝胶在模拟胃肠环境中的稳定性与释放行为，以拓展其在食品领域的应用。

© 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］ 尹琳, 左清吕, 马逸飞, 等. 凉山乌洋芋花青素水凝胶制备及其特性分析[J]. 食品工业科技, 2026, 47(4): 69−77. ［YIN Lin, ZUO Qinglü, MA Yifei, et al. Preparation and characterisation of water-based hydrogels from Liangshan Wuyangyu anthocyanins[J]. Food Industry Technology, 2026, 47(4): 69−77.］

［2］ 武肖, 刘张涵瑜, 刘硕, 等. 淀粉样蛋白纤维对冷冻猪肉糜品质的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 61−68. ［WU Xiao, LIU Zhanghanyu, LIU Shuo, et al. The effect of amyloid fibrils on the quality of frozen pork mince[J]. Food Science, 2024, 45(24): 61−68.］

［3］ REN Y, WANG Y, YANG X, et al. Edible blueberry anthocyanin-loaded soybean protein nanofibers/sodium alginate hydrogel beads: Freshness detection of high protein drinks[J]. Food Chemistry, 2025, 475: 143130.

［4］ 刘俊祥, 汤盼盼, 刘志伟, 等. 冷等离子体介导豌豆分离蛋白淀粉样纤维状聚集及对其乳化性和起泡性的影响[J]. 食品工业科技, 2026, 47(8): 122−131. ［LIU Junxiang, TANG Panpan, LIU Zhiwei, et al. Cold plasma-mediated amyloid fibrillar aggregation of pea separated protein and its effects on emulsifying and foaming properties[J]. Food Industry Technology, 2026, 47(8): 122−131.］

［5］ WANG Y R, YANG Q, JIANG Y X, et al. Ovalbumin amyloid-like fibrils/resveratrol self-assembling hydrogel: Preparation, characterization and formation mechanism[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 151: 109798.

［6］ ZENG Y, MAO S, HUANG B, et al. Formation of tannic acid-binding ovalbumin amyloid fibril hydrogels: Enhanced antibacterial and antioxidant properties[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 156: 110333.

［7］ WANG D, LI H, HOU T Y, et al. Effects of conjugated interactions between *Perilla* seed meal proteins and different polyphenols on the structural and functional properties of proteins[J]. Food Chemistry, 2024, 433: 137345.

［8］ ZHANG H, KANG L, BHUTTO R A, et al. Formation of pea protein amyloid-like nanofibrils-derived hydrogels mediated by epigallocatechin gallate[J]. Food Chemistry, 2024, 459: 140381.

［9］ SU C, LI D, WANG L. From micropores to mechanical strength: Fabrication and characterization of edible corn starch-sodium alginate double network hydrogels with Ca^{2+} cross-linking[J]. Food Chemistry, 2025, 467: 142276.

［10］ XU P, SONG J, DAI Z, et al. Effect of Ca^{2+} cross-linking on the properties and structure of lutein-loaded sodium alginate hydrogels[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 53−63.

［11］ 董尧君. 基于溶菌酶淀粉样纤维的双网络水凝胶的制备与性能研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2020. ［DONG Yaojun. Preparation and performance study of dual-network hydrogels based on lysozyme amyloid fibrils[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2020.］

［12］ LI S, GAO D, LIN J, et al. Preparation of double-network hydrogel consisting of chitosan, cellulose and polyacrylamide for enrichment of tetracyclines[J]. Microchemical Journal, 2022, 182: 107931.

［13］ 陈惠, 周梦园, 许喆, 等. 蚕豆 11S 蛋白淀粉样纤维化聚集的结构表征及其功能特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2026, 52(1): 277−283. ［CHEN Hui, ZHOU Mengyuan, XU Zhe, et al. Structural characterisation and functional properties of amyloid fibrillar aggregation in fava bean 11S protein[J]. Food and Fermentation Industry, 2026, 52(1): 277−283.］

［14］ 韩倩云, 帅屿, 甘芝霖, 等. 玉米醇溶蛋白-桃胶多糖纳米颗粒的制备及性质表征[J]. 食品工业科技, 2026, 47(3): 79−89. ［HAN Qianyun, SHUAI Yu, GAN Zhilin, et al. Preparation and characterisation of corn zein-peach gum polysaccharide nanoparticles[J]. Food Industry Technology, 2026, 47(3): 79−89.］

［15］ 于文婧, 张艺玮, 刁静静, 等. 儿茶素对薏米蛋白结构及抗氧化活性的影响[J]. 食品工业科技, 2025, 46(22): 124−134. ［YU Wenjing, ZHANG Yiwu, DIAO Jingjing, et al. The effect of catechins on the structural and antioxidant activity of coix seed protein[J]. Food Industry Technology, 2025, 46(22): 124−134.］

［16］ ZHENG L, SHE M, AI B, et al. Construction and properties of an amyloid fiber ferulic acid chitosan double network hydrogel and its inhibition of AGEs activity[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 139: 108536.

［17］ 吴彤, 刘丽莉, 杨协力, 等. NaCl 和茶多酚对碱诱导鸡蛋卵白蛋白凝胶特性的影响[J]. 核农学报, 2024, 38(1): 93−100. ［WU Tong, LIU Lili, YANG Xieli, et al. Effects of NaCl and tea polyphenols on the gel properties of alkaline-induced egg albumin[J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2024, 38(1): 93−100.］

［18］ 杜慧颖, 周倩, 杨晓慧, 等. 氢键和疏水作用驱动乳清分离蛋白-山奈酚水凝胶自组装的研究[J]. 食品工业科技, 2025, 46(24): 40−48. ［DU Huiying, ZHOU Qian, YANG Xiaohui, et al. Study on the self-assembly of whey protein isolate-kaempferol hydrogels driven by hydrogen bonds and hydrophobic interactions[J]. Food Industry Technology, 2025, 46(24): 40−48.］

［19］ 叶君, 刘禄莹, 黄卓生, 等. 体外透皮递送 SPE 的 CMC/CS/Ca^{2+}复合水凝胶及其抗氧化活性研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2023, 51(1): 51−60. ［YE Jun, LIU Luying, HUANG Zhuseng, et al. *In vitro* transdermal delivery of SPE using CMC/CS/Ca^{2+} composite hydrogel and its antioxidant activity[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2023, 51(1): 51−60.］

［20］ 刘小琴, 曾德玉, 杨振刚, 等. 不同处理方式对膨化玉米粉结构特性及风味的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(16): 59−69. ［LIU Xiaoqin, ZENG Deyu, YANG Zhengang, et al. Effect of different treatments on the structural properties and flavour extruded corn flour[J]. Food Industry Technology, 2023, 44(16): 59−69.］

［21］ 朱欣瑶, 郭培, 林子涵, 等. *Lactobacillus kisonensis* 发酵燕麦工艺优化、活性成分及体外抗氧化和降糖降脂活性分析[J/OL]. 食品工业科技, 1−20[2026-05-11]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025050238. ［ZHU Xinyao, GUO Pei, LIN Zihan, et al. Optimisation of *Lactobacillus kisonensis* fermentation process for oats, analysis of active components and *in vitro* antioxidant, hypoglycaemic and hypolipidemic activities［J/OL］. Food Industry Technology, 1−20[2026-05-11]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2025050238.］

［22］ LIU Y, LIU Q, ZHANG J, et al. Formation and structural characterization of soy protein isolate amyloid fibrils induced by thermal treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 111: 106211.

［23］ WANG J, LIU J, DU G, et al. The influence of Ca^{2+} and Zn^{2+} on the amyloid fibril formation by β-casein[J]. Protein and Peptide Letters, 2020, 27(9): 915−922.

［24］ ZHZO Y, LIANG Y, WANG X, et al. Utilization of peanut protein isolate amyloid-like fibers as stabilizers for high internal phase Pickering emulsions[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 213: 118414.

［25］ TANG C H, YU H, MCCLEMENTS D J, et al. Structure–function relationship of protein–polyphenol conjugates and

complexes: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 100: 105367.
[26] 宋炜昱, 尹浩, 钟宇, 等. 不同品种汉麻籽蛋白质结构与功能特性分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 47−53. [SONG Weiyu, YIN Hao, ZHONG Yu, et al. Analysis of structural and functional characteristics of proteins from different varieties of chinese hemp seeds[J]. Food Industry Technology, 2023, 44(10): 47−53.]
[27] 左元园, 范晓伟, 赵爽, 等. 大豆分离蛋白-茶多酚复合物乳液对鲅鱼鱼糜凝胶品质的影响及其潜在机制[J/OL]. 食品工业科技, 1−16[2025-7-18]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2026010063. [ZUO Yuanyuan, FAN Xiaowei, ZHAO Shuang, et al. Effects of soybean isolated protein–tea polyphenol complex emulsion on the gel quality of yellowtail fish mousse and its potential mechanisms[J/OL]. Food Industry Technology, 1−16[2025-7-18]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2026010063.]
[28] 吴彤, 刘丽莉, 程伟伟, 等. NaCl 和茶多酚对碱诱导鸡蛋清凝胶流变学特性及结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(23): 194−201. [WU Tong, LIU Lili, CHENG Weiwei, et al. Effects of NaCl and tea polyphenols on the rheological properties and structure of alkaline-induced egg white gel[J]. Food and Fermentation Industry, 2024, 50(23): 194−201.]
[29] 赵鑫磊, 包怡红, 骆嘉原, 等. 不同酚类与乳清蛋白共价交联对松仁油 Pickering 乳液的影响[J]. 中国食品学报, 2024, 24(1): 49−62. [ZHAO Xinlei, BAO Yihong, LUO Jiayuan, et al. Effects of covalent cross-linking of different phenolic compounds with whey protein on Pickering emulsions of pine nut oil[J]. Chinese Journal of Food Science, 2024, 24(1): 49−62.]
[30] 刘晴, 金玉昌, 林琳, 等. 不同预热时间下可溶性淀粉对蛋清蛋白凝胶性质及结构特性的影响[J]. 食品科学, 2025, 46(8): 61−71. [LIU Qing, JIN Yuchang, LIN Lin, et al. The effect of soluble starch on the gel properties and structural characteristics of egg white protein at different preheating times[J]. Food Science, 2025, 46(8): 61−71.]
[31] MA Yantao, ZHANG Shu, FENG Yuchao, et al. Modification of the structural and functional characteristics of mung bean globin polyphenol complexes: Exploration under heat treatment conditions[J]. Foods, 2023, 12(11): 2091.
[32] ZHOU Q X, ZHA W B, ZHONG K, et al. Structure-activity relationship and regulatory mechanism of nanocellulose with different length-diameter ratio on the gelling behavior of soybean protein-derived amyloid fibrils[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 168: 111521.
[33] MAEDA T, TAJIMA S, SUTO M, et al. Analysis of permeation and release behavior based on structural differences in the gelatin network within hydrogels[J]. Macromolecular Bioscience, 2025, 25(10): e00628.
[34] 何荣军, 盖琳琳, 朱洲谊, 等. 双醛淀粉交联纤维素纳米晶/油莎豆淀粉复合薄膜的制备及性能[J]. 食品科学, 2025, 46(9): 100−108. [HE Rongjun, GAI Linlin, ZHU Zhouyi, et al. Preparation and properties of dialdehyde starch crosslinked cellulose nanocrystal/tiger nut starch composite film[J]. Food Science, 2025, 46(9): 100−108.]
[35] YANG Q, WANG Y R, DU Y N, et al. Comparison of the assembly behavior and structural characteristics of arachin and conarachin amyloid-like fibrils[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 138: 108479.
[36] 薛紫曦, 王胜男, 杨慧, 等. 大豆种皮多糖对蛋白乳液凝胶特性及微观结构的影响[J]. 食品科学技术学报, 2024, 42(4): 164−172. [XUE Zixi, WANG Shengnan, YANG Hui, et al. Effects of soybean seed coat polysaccharides on the gel properties and microstructure of protein emulsions[J]. Journal of Food Science and Technology, 2024, 42(4): 164−172.]
[37] 邵贝贝, 刘丽莉, 张楠, 等. 银耳多糖对蛋清蛋白凝胶性质及结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(8): 119−124. [SHAO Beibei, LIU Lili, ZHANG Nan, et al. Effects of silver ear polysaccharides on the gel properties and structure of egg white protein[J]. Food and Fermentation Industry, 2025, 51(8): 119−124.]
[38] LIU L, DUAN J, YANG J, et al. Personalized whey protein isolate 3D printing: Structure-function exploration of theanine in gelation[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2025, 106: 104292.
[39] 姜来, 王佳蓉, 王雪梅, 等. 松仁蛋白-刺槐豆胶共价复合物结构表征及对 Pickering 乳液稳定性影响[J]. 食品科学技术学报, 2025, 43(4): 88−104. [JIANG Lai, WANG Jiarong, WANG Xuemei, et al. Structural characterisation of the covalent complex of pine nut protein and acacia gum and its effect on the stability of Pickering emulsions[J]. Journal of Food Science and Technology, 2025, 43(4): 88−104.]
[40] ZHANG X Y, ZHANG S, ZHONG M, et al. Soy and whey protein isolate mixture/calcium chloride thermally induced emulsion gels: Rheological properties and digestive characteristics[J]. Food Chemistry, 2022, 380: 132212.
[41] 郝素颖, 冯晓博, 国中琪, 等. 马铃薯-大米蛋白复合凝胶对马铃薯全粉面团水合及流变性质的影响[J]. 食品工业科技, 2026, 47(1): 84−93. [HAO Suying, FENG Xiaobo, GUO Zhongqi, et al. Effects of potato-rice protein composite gel on the hydration and rheological properties of potato flour dough[J]. Food Industry Science and Technology, 2026, 47(1): 84−93.]
[42] OLSZOWY-TOMCZYK M. Factors influencing the antioxidant properties of binary mixtures of quercetin and chlorogenic acid as well as quercetin and kaempferol[J]. Chemical Papers, 2024, 78(11): 6671−6684.
[43] 陈卉, 刘丽莉, 程伟伟, 等. 槲皮素与卵白蛋白的相互作用机理及功能特性分析[J]. 食品工业科技, 2025, 46(12): 60−69. [CHEN Hui, LIU Lili, CHENG Weiwei, et al. Analysis of the interaction mechanism and functional characteristics of quercetin and ovalbumin[J]. Food Industry Science and Technology, 2025, 46(12): 60−69.]
[44] 杨乐, 刘丽莉, 程伟伟, 等. 芦丁-溶菌酶复合物微胶囊的特性及释放动力学[J]. 食品工业科技, 2025, 46(24): 78−87. [YANG Le, LIU Lili, CHENG Weiwei, et al. Characteristics and release kinetics of rutin-lysozyme complex microcapsules[J]. Food Industry Science and Technology, 2025, 46(24): 78−87.]
[45] XU J, LIN L, LIANG X Y, et al. Dose-effect relationship and molecular mechanism of cellulose nanocrystals from green tea residue on the gel behavior of pea protein-derived amyloid fibrils[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 167: 111385.
[46] LÜ S X, HUANG Y, XU J X, et al. Regulatory mechanism of cellulose nanocrystal from tea residue in coordination with calcium ions on the thermal gelation of pea protein amyloid fibrils[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 166: 111258.