

CaCl₂替代NaCl协同海藻酸钠对 虾糜凝胶特性的影响

王月月¹, 刘莹¹, 姜鹏飞¹, 傅宝尚¹, 祁立波¹, 王利民², 葛静慧², 尚珊^{1,*}

(1.大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁 大连 116034;

2.辽渔集团有限公司, 辽宁 大连 116000)

摘要:为减少虾糜中NaCl的添加量,同时提高其凝胶特性,本研究通过测定3D打印效果、凝胶特性、质构特性、流变学性质、蛋白质二级结构和分子化学作用力等指标,在相同离子强度下,探究不同替代量的CaCl₂协同海藻酸钠(sodium alginate, SA)对虾糜蛋白结构和凝胶特性的影响。结果表明,在CaCl₂-虾糜体系中,随着CaCl₂质量分数(0%~0.5%)的增加,虾糜凝胶的硬度、凝胶强度、 β -折叠相对含量和氢键含量显著上升($P<0.05$),而凝胶持水力呈现逐渐减小的趋势($P<0.05$),3D打印支撑性变差。高浓度的CaCl₂(质量分数0.5%)会使蛋白出现过度聚集,不利于形成良好的凝胶结构,导致凝胶持水性降低。添加SA提高了虾糜凝胶的持水性。蛋白质二级结构结合化学作用力结果表明,在SA-虾糜体系中,CaCl₂的替代对蛋白二级结构无显著影响,但可以提高虾糜凝胶的氢键含量和疏水相互作用,促进凝胶网络形成,改善虾糜凝胶品质。以上结果表明CaCl₂替代协同SA能够提高虾糜的凝胶特性与品质,研究结果可为低盐虾糜类产品的研发提供参考。

关键词: 虾糜; CaCl₂; 海藻酸钠; 凝胶特性; 化学作用力

Effect of CaCl₂ Substitution of NaCl Combined with Sodium Alginate on the Gelling Properties of Shrimp Surimi

WANG Yueyue¹, LIU Ying¹, JIANG Pengfei¹, FU Baoshang¹, QI Libo¹, WANG Limin², GE Jinghui², SHANG Shan^{1,*}

(1. National Engineering Research Center of Seafood, School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Liao Yu Group Co. Ltd., Dalian 116000, China)

Abstract: In order to reduce the content of NaCl in shrimp surimi while improving its gelation properties, the effects of different levels of NaCl substitution with CaCl₂ combined with sodium alginate (SA) on the protein structure and gelation properties of shrimp surimi as characterized by 3D printing characteristics, gel strength, water-holding capacity (WHC), texture properties, rheological properties, protein secondary structure, and molecular chemical forces were investigated under the same ionic strength. The results showed that the hardness, gel strength, β -sheet content, and hydrogen bond content of shrimp surimi increased significantly ($P < 0.05$) with increasing level of CaCl₂ substitution, while WHC of surimi gels showed a gradual decreasing trend ($P < 0.05$), and the 3D printing supportability became worse. The high concentration of Ca²⁺ (0.5%) caused excessive protein aggregation, which was unfavorable to the formation of a good gel structure, thereby leading to a decrease in WHC. The addition of SA improved the WHC of shrimp surimi gels, and the results of protein secondary structure and chemical force showed that substitution of CaCl₂ had no significant effect on the protein secondary structure of shrimp surimi, but increased the hydrogen bond content and hydrophobic interaction of the surimi gels, promoted the formation of gel networks, and improved the quality of the surimi gels. The above results indicate that incorporation of CaCl₂ combined with SA can improve the gel characteristics and quality of shrimp surimi, which provides a reference for the development of low-salt shrimp surimi products.

Keywords: shrimp surimi; CaCl₂; sodium alginate; gel strength; chemical force

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230322-219

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 02-0032-09

收稿日期: 2023-03-22

第一作者简介: 王月月(1999—)(ORCID: 0009-0007-1947-8230),女,硕士研究生,研究方向为水产品加工。

E-mail: 1694527436@qq.com

*通信作者简介: 尚珊(1988—)(ORCID: 0000-0002-0577-9952),女,工程师,硕士,研究方向为农(水)产品精深加工。

E-mail: shangshan@dlpu.edu.cn

引文格式：

王月月, 刘莹, 姜鹏飞, 等. CaCl₂替代NaCl协同海藻酸钠对虾糜凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(2): 32-40.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230322-219. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Yueyue, LIU Ying, JIANG Pengfei, et al. Effect of CaCl₂ substitution of NaCl combined with sodium alginate on the gelling properties of shrimp surimi[J]. Food Science, 2024, 45(2): 32-40. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230322-219. <http://www.spkx.net.cn>

肌原纤维蛋白 (myofibrillar protein, MP) 是肌肉中的主要蛋白质, 属于盐溶性蛋白, 除了可以维持肌纤维形态、参与肌肉收缩外, 也是糜类制品形成凝胶的主要成分^[1], 可以赋予糜类制品良好的质地与口感。在水产品加工业中, NaCl含量对水产制品的品质, 尤其对糜类制品的凝胶性能、质地和风味至关重要。溶解度与MP的凝胶特性密切相关^[2], MP的溶解和展开是形成良好凝胶的基础。因此, 通常在糜类制品加工中加入NaCl的同时通过斩拌和擂溃提高MP的溶解度。但目前人们NaCl摄入量普遍超标, 高钠盐的摄入会导致血压升高、增加患心脑血管等疾病的风脸, 全球每年约有300万人死于高盐饮食引发的疾病^[3]。因此, “减盐”是全球公认最具成本效益的慢性病干预策略之一。为了减少钠盐的摄入量, 常使用钠盐替代物来降低水产制品中钠盐的含量, 如用K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和Zn²⁺等阳离子代替Na⁺^[4], 多项研究表明, 这些阳离子在鱼糜凝胶化过程中具有与Na⁺相似的功能^[4-6]。在这些阳离子中, Ca²⁺最常用于糜类制品加工, 因为Ca²⁺在凝胶过程中可以激活糜类蛋白中的转谷氨酰胺酶 (transglutaminase, TGase), 通过ε-(γ-谷氨酰)赖氨酸交联生成ε-(γ-谷氨酰)赖氨酸键, 形成更致密的凝胶网络; 此外还可以引起肌球蛋白构象变化, 通过促进未折叠的肌球蛋白分子之间的疏水相互作用改善肌动球蛋白的凝胶特性^[4]。盐离子浓度的改变会引起MP中各种蛋白质分子组成的变化。通过影响MP中不同种类蛋白相对含量间接影响蛋白质间相互作用力^[7]。邓伟^[8]研究发现与单独添加NaCl组相比, 添加适当浓度的CaCl₂可以显著提高鲢鱼鱼糜凝胶的肌球蛋白交联程度。海藻酸钠 (sodium alginate, SA) 是从褐藻中获得的多糖, 具有较好的增稠特性和凝胶能力^[9]。有研究表明, 在常温或低温条件下, SA溶液与Ca²⁺作用可形成良好的热不可逆凝胶^[10], 改善肉制品的物理性质, 同时可增强其质构特性, 减少营养成分损失, 从而提高产品质量。

因此, 本研究以虾糜为研究对象, 探究添加不同替代量的CaCl₂协同SA对虾糜3D打印效果、凝胶强度、持水力、蛋白质热力学特性、蛋白质二级结构、化学作用力和凝胶组织微观结构等指标的影响, 确定CaCl₂在SA-虾糜体系中的最适添加量, 以期为减少添加剂和NaCl的

使用并提高虾糜的凝胶特性从而增强虾糜制品热加工品质提供一定的参考, 同时为虾糜制品的产业化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

南极磷虾、南美白对虾由大连辽渔远洋食品有限公司提供, 冷冻的南极磷虾和南美白对虾运送到实验室后在-18℃冷库中储存备用。

NaCl (食品级) 中盐国本盐业有限公司; SA 青岛明月海藻集团有限公司; CaCl₂ (食品级) 浙江一诺生物科技有限公司; 戊二醛固定液 南京森贝伽生物科技有限公司; 无水乙醇 天津市大茂化学试剂厂; 其他药品与试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SD-JR57型绞肉机 佛山市顺德区三的电器制造有限公司; 3D打印机 上海富奇凡科技有限公司; TA.XT.plus质构仪 英国SMS公司; DHR-2流变仪、TA-DSC250差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 仪 上海TA仪器有限责任公司; M1N1 MR核磁共振分析仪 上海纽迈电子科技有限公司; Frontier傅里叶变换红外光谱仪 美国珀金埃尔默仪器有限公司; JSM-7800F热场发射扫描电镜 日本电子株式会社; CP100NX高速冷冻离心机 日本株式会社日立制作所; LC-1.0冷冻干燥机 沈阳航空信阳速冻厂。

1.3 方法

1.3.1 虾糜及凝胶制备

虾糜制备: 取冷冻的南极磷虾、南美白对虾于4℃条件下解冻。按质量比1:1称取南极磷虾及南美白对虾, 用绞肉机空斩3 min, 如表1所示, 根据离子强度计算公式 $I=1/2 \times [(C(\text{阳离子}) + C(\text{阴离子})) \times Z^2]$ 计算得出在总离子强度相等的情况下CaCl₂的替代量。分别加入质量分数1.50% NaCl、质量分数1.00% NaCl+质量分数0.31% CaCl₂、质量分数0.70% NaCl+质量分数0.50% CaCl₂, 继续盐斩7 min, 其余3组在此基础上分别加入总质量0.5%的SA继续斩拌3 min。以添加质量分数1.5% NaCl组为对照。在斩拌过程中, 控制所有处理组斩拌时间相同, 温度保持在10℃以下。虾糜过40目筛, 立即用于3D打印。

表1 相同离子强度的虾糜凝胶中的CaCl₂替代量Table 1 Levels of CaCl₂ incorporation in minced shrimp under the same ionic strength

| NaCl 离子强度/(mol/kg) | 质量分数/% | CaCl ₂ 离子强度/(mol/kg) | 质量分数/% |
|-----------------------|--------|------------------------------------|--------|
| 0.256 | 1.50 | | |
| 0.171 | 1.00 | 0.085 | 0.31 |
| 0.120 | 0.70 | 0.136 | 0.50 |

虾糜凝胶制备：将斩拌获得的虾糜填充于柱状管中（长×宽×高=25 mm×25 mm×30 mm），并用保鲜膜封紧，采用二段加热法于水浴锅中加热（40 °C、60 min；90 °C、30 min），将加热后的虾糜凝胶立即取出置于冰水中冷却20 min，擦干表面水分后置于4 °C冰箱中过夜贮藏备用^[11]。

1.3.2 3D打印

虾糜的3D打印参照Yu Nannan等^[11]的方法并加以改进。将虾糜样品挤入3D打印机的进料筒中，打印形状选择圆柱体（直径20 mm、高25 mm），3D打印条件：喷嘴直径为1 mm，打印速率为15 mm/s，平台移动速率为20 mm/s，打印温度为25 °C。

1.3.3 凝胶强度测定

虾糜凝胶强度的测定参照Ding Yuqin等^[12]的方法并加以改进。将虾糜凝胶样品在室温平衡0.5 h切成高为30 mm柱体，用质构仪测定其凝胶强度。参数测定：选用球形探头P/5S，测试前速率1 mm/s，测试速率1 mm/s，测试后速率1 mm/s，触发力5 g，时间30 s，穿透比50%。虾糜的凝胶强度按式（1）计算：

$$\text{凝胶强度}/(\text{g} \cdot \text{mm}) = \text{破裂力} \times \text{破裂距离} \quad (1)$$

1.3.4 全质构特性测定

样品前处理同1.3.3节，并参照Horita等^[13]的方法加以改进。选用质构仪的P/50圆柱形探头测试其全质构特性，测试前速率2 mm/s，测试速率1 mm/s，测试后速率2 mm/s，触发力5 g，连续2次下压，形变量30%，测定温度为室温，每组样品平行测定6次。

1.3.5 持水力测定

将凝胶切割成约2 g的厚片，精确称质量m₀，用3层滤纸包裹，并在4 °C条件下4 000 r/min离心20 min。离心后立刻称质量m₁。样品的持水力按式（2）计算^[14]：

$$\text{持水力}/\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

1.3.6 水分分布测定

将虾糜凝胶切成2 cm×2 cm×2 cm左右的柱体，用保鲜膜包裹后置于低场核磁成像分析仪中，使用CPMG脉冲序列测定样品的横向弛豫信号。测试条件：重复采样等待时间为1 000 ms，累加次数为8，180°脉冲为43.04 μs，回波时间为0.25 ms，回波个数为4 000。测定后每个样品进行反演，从而获得样品的弛豫时间与对应峰面积^[14]。

1.3.7 流变学性质测定

将制备的虾糜均匀置于流变仪平台上，选取直径40 mm的探头，上下板夹缝1 mm，频率为1 Hz，应变设为0.5%，温度范围20~90 °C，按照5 °C/min速率升温，记录样品的储能模量（G'）^[15]。

1.3.8 DSC分析

采用DSC仪对虾糜样品的热力学参数进行测量。参考Cai Luyun等^[5]的方法稍作修改。称取10 mg左右样品于铝制耐高压坩埚中并密封，放入样品池，以空坩埚为对照组，样品以5 °C/min恒定速率从20 °C升温至100 °C，记录升温曲线，从曲线中获得变性温度（T_m）与总焓值（ΔH）。

1.3.9 化学作用力测定

参考Montero等^[6]方法并稍作修改。准确称取虾糜凝胶样品（2.0 g），分别加入10 mL 0.05 mol/L NaCl溶液（S₀）、0.6 mol/L NaCl溶液（S₁）、0.6 mol/L NaCl溶液+1.5 mol/L尿素（S₂）、0.6 mol/L NaCl溶液+8 mol/L尿素（S₃）、0.6 mol/L NaCl溶液+8 mol/L尿素+0.5 mol/Lβ-巯基乙醇（S₄），采用匀浆机在10 000 r/min匀浆1 min后放在4 °C层析柜中静置1 h，4 °C、10 000 r/min离心10 min，采用Bradford法测定上清液中蛋白质含量。离子键含量以溶解于S₁与S₀溶液中的蛋白含量差表示；氢键含量以溶解于S₂与S₁溶液中的蛋白含量差表示；疏水相互作用含量以溶解于S₃与S₂溶液中的蛋白含量差表示；二硫键含量以溶解于S₄与S₃溶液中的蛋白含量差表示；结果以每毫升溶液所含的溶出蛋白质量表示（单位mg/mL）。

1.3.10 傅里叶变换红外光谱分析

将虾糜样品冷冻干燥后研磨成粉与溴化钾混合均匀并压片，利用傅里叶变换红外光谱仪在4 000~400 cm⁻¹范围内记录样品的红外光谱，用KBr的红外光谱作为背景。利用OMNIC软件分析该蛋白二级结构变化^[16]。

1.3.11 微观结构分析

将虾糜凝胶切成3 mm厚切片，加入体积分数为2.5%戊二醛溶液中，于4 °C固定48 h，然后用清水冲洗3次，然后依次用不同体积分数乙醇溶液漂洗脱水（10%、30%、50%、70%、80%、90%、95%），每次15 min。处理好的样品置于冷冻干燥机内真空干燥72 h，使用扫描电子显微镜观察微观结构^[14]。

1.4 数据处理

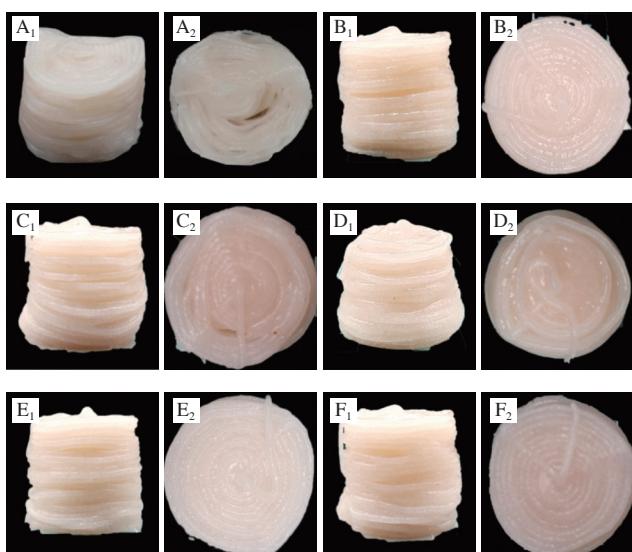
每个实验平行测定3次，结果用 $\bar{x} \pm s$ 表示。并采用SPSS Statistics 26.0统计软件进行显著性分析（P<0.05，差异显著），采用Origin 2021软件作图。

2 结果与分析

2.1 CaCl₂协同SA对虾糜3D打印特性的影响

虾糜体系是一种黏性凝胶，3D打印与其凝胶性能密切相关，包含可挤出性和可支撑性两方面^[17]。如图1

所示, 对照组的打印圆柱基本成型但存在变形现象, 层与层之间存在缝隙, 黏合效果差且存在塌陷现象, 这可能与虾糜中南极磷虾水分含量高、盐溶性蛋白含量低有关, 使其黏弹性和支撑性较差^[18]。CaCl₂替代NaCl并协同SA影响了虾糜的流动性和弹性, 有助于物料连续挤出及形状的保持。当CaCl₂替代量为0.31%时, 打印出的样品柱体支撑增强, 呈现较为光滑紧凑的表面, 层与层之间形状规则、清晰。当CaCl₂替代量为0.5%时, 打印的样品可挤出性和支撑性变差, 出现变形现象且存在明显缝隙。这可能是因为少量CaCl₂能够促进蛋白质展开, 从而提高样品稳定性, 而过量CaCl₂在搅拌过程中会促使蛋白质发生聚集, 导致稳定性下降^[19], 从而使3D打印特性变差。相较于对照组, 添加质量分数0.5%的SA后打印柱体支撑性增强, 这是因为SA具有良好的凝胶增稠性, 在擂溃过程中能够融入样品增强打印柱体支撑性^[20]。在SA-虾糜体系中, CaCl₂替代量为0.31%样品打印时逐层沉积, 打印柱体具有更好的支撑稳定性。有文献指出阳离子介导凝胶化能够增强打印样品的稳定性, SA在Ca²⁺的作用下交联形成良好的三维网络结构, 有助于提高样品的凝胶特性^[21]。然而, 质量分数0.5%的CaCl₂协同质量分数0.5%的SA打印柱体存在微弱变形, 可能是因为Ca²⁺浓度增大会加快蛋白质的聚集速率, 使其结构粗糙, 流动性变差^[11], 从而导致物料挤出困难, 打印性状变差。



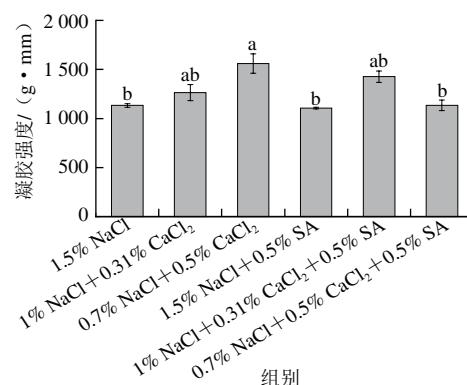
A. 1.50% NaCl (对照); B. 1.00% NaCl+0.31% CaCl₂; C. 0.70% NaCl+0.50% CaCl₂; D. 1.50% NaCl+0.50% SA; E. 1.00% NaCl+0.31% CaCl₂+0.50% SA; F. 0.70% NaCl+0.50% CaCl₂+0.50% SA; 图9同。下标1.侧视图; 下标2.俯视图。

图1 CaCl₂协同SA对虾糜3D打印特性的影响

Fig. 1 Effect of CaCl₂ combined with SA on 3D printing characteristics of shrimp surimi

2.2 CaCl₂协同SA对虾糜凝胶强度影响

从图2可以看出, CaCl₂替代NaCl能显著增强虾糜的凝胶强度, 且呈剂量效应关系, 与Ding Yuqin等^[12]研究结果一致。其中0.5% CaCl₂替代NaCl的凝胶强度相较于对照组虾糜提高了37.6% ($P<0.05$)。凝胶强度的提高可能是因为在一定替代量范围内, Ca²⁺能够激活内源TGase的活性、促进疏水相互作用和非二硫共价键的交联从而改善凝胶化, 使凝胶结构更紧密, 达到提高虾糜凝胶强度的目的^[4,15]。与对照组相比, 仅添加SA的虾糜凝胶强度略微下降但无显著差异 ($P>0.05$), 在此基础上加入0.31% CaCl₂后虾糜的凝胶强度显著增强 ($P<0.05$), 这是因为Ca²⁺能够引起蛋白质与多糖分子间发生交联, 使SA填充于虾糜蛋白凝胶网络中, 形成更为完整的三维凝胶网络, 从而提高凝胶性能^[22]。而在0.50% CaCl₂替代量的SA-虾糜体系中, 其凝胶强度较0.31% CaCl₂替代量虾糜凝胶显著降低 ($P<0.05$), 可能是体系中过量Ca²⁺存在会促进SA竞争性结合Ca²⁺生成SA-Ca²⁺聚合物, 从而抑制Ca²⁺对虾糜蛋白凝胶形成的促进作用, 阻碍蛋白凝胶网络的形成, 导致凝胶强度下降^[23]。



不同字母表示差异显著 ($P<0.05$), 图3同。

图2 CaCl₂协同SA对虾糜凝胶强度影响

Fig. 2 Effect of CaCl₂ combined with SA on gel strength of shrimp surimi

2.3 CaCl₂协同SA对虾糜质构特性的影响

如表2所示, 随CaCl₂替代量的增大, 虾糜凝胶的硬度显著增大, 回复性显著减小 ($P<0.05$), 弹性、黏聚性和咀嚼度无显著变化 ($P>0.05$), 这可能与虾糜凝胶中Ca²⁺的存在对水结合能力具有一定负面作用有关^[24], 蛋白聚集使结合水的能力降低导致其硬度较大。Horita等^[13]也发现法兰克福香肠因添加CaCl₂后导致其硬度更高。相较于对照组, 添加SA虾糜凝胶的弹性和咀嚼度均显著下降 ($P<0.05$), 可能是因为SA的加入会干扰MP凝胶化, 无法形成有序凝胶网络结构^[25]。当CaCl₂部分替代NaCl后, 含有SA的虾糜凝胶硬度随CaCl₂替代量的增大显

著增加 ($P<0.05$)，而0.31% CaCl_2 替代量虾糜的凝胶弹性略高于其他组，可能是适量的 Ca^{2+} 浓度会促进蛋白结构适度伸展。但 Ca^{2+} 浓度过高会破坏形成的凝胶网络，从而导致虾糜凝胶弹性降低^[26-27]。此结果与凝胶强度分析结果相印证。

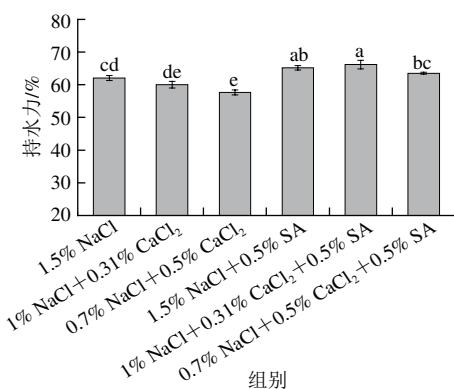
表2 CaCl_2 协同SA对虾糜凝胶质构特性影响Table 2 Effect of CaCl_2 combined with SA on texture properties of shrimp surimi

| 组别 | 硬度/g | 弹性 | 黏聚性 | 咀嚼度 | 回复性 |
|---|----------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| 1.5% NaCl | 711.85±17.00 ^a | 0.87±0.00 ^a | 0.75±0.01 ^a | 474.47±9.41 ^a | 0.44±0.00 ^a |
| 1% NaCl+0.31% CaCl_2 | 773.57±5.24 ^b | 0.86±0.00 ^b | 0.72±0.01 ^b | 491.56±3.02 ^b | 0.39±0.00 ^b |
| 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 | 860.27±26.25 ^a | 0.85±0.00 ^{bc} | 0.71±0.00 ^b | 512.71±12.77 ^a | 0.38±0.00 ^b |
| 1.5% NaCl+0.5% SA | 684.60±3.82 ^c | 0.83±0.01 ^c | 0.74±0.00 ^c | 381.68±1.75 ^c | 0.43±0.00 ^a |
| 1% NaCl+0.31% CaCl_2 +0.5% SA | 726.77±12.04 ^{bc} | 0.85±0.01 ^{bc} | 0.69±0.02 ^b | 406.24±17.01 ^{bc} | 0.35±0.01 ^c |
| 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 +0.5% SA | 763.58±20.40 ^b | 0.84±0.00 ^{bc} | 0.62±0.01 ^c | 406.93±14.54 ^{bc} | 0.32±0.00 ^d |

注：同列不同小写字母表示组间差异显著 ($P<0.05$)，表4同。

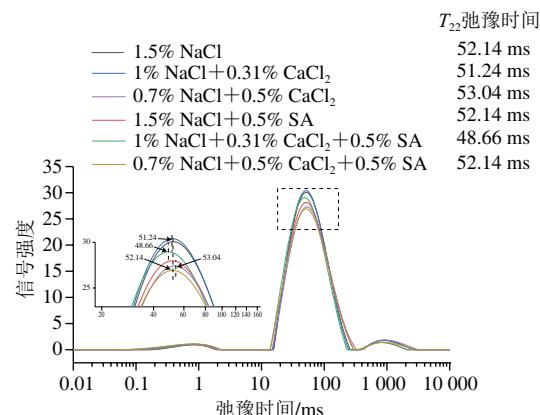
2.4 CaCl_2 协同SA对虾糜持水力影响

凝胶的持水力反映了凝胶三维网络结构中蛋白质分子吸收和保持水分子的能力。如图3所示， CaCl_2 替代部分NaCl对虾糜凝胶的持水力有显著影响，随 CaCl_2 替代量的增大而减小 ($P<0.05$)，由62.0%下降至57.6%。表明在等离子强度下， CaCl_2 含量越多，样品的持水力越差。 Ca^{2+} 含量的增加会导致 Ca^{2+} 和 Cl^- 的“盐析”作用增强，蛋白聚集速率大于展开速率，使凝胶网络结构呈现出不均匀孔洞，水分被挤出，从而导致凝胶体系的持水性降低^[11]。与对照组相比，添加SA能显著提高虾糜凝胶持水力 ($P<0.05$)，SA由于自身的亲水作用会促进其与虾糜蛋白相互作用，从而提高凝胶持水力^[28]。而随着体系内 CaCl_2 替代量的增大，在0.31% CaCl_2 替代量条件下其持水力达到最大值，这可能因为SA与 Ca^{2+} 更易结合并发生相互作用，影响SA与虾糜蛋白分子原有的相互作用，进而影响其持水性能^[23]。从持水力结果看，0.31% CaCl_2 替代量会增强含有0.5% SA虾糜凝胶的持水效果。

图3 CaCl_2 协同SA对虾糜凝胶持水力影响Fig. 3 Effect of CaCl_2 combined with SA on water-holding capacity of shrimp surimi gels

2.5 CaCl_2 协同SA对虾糜水分分布的影响

氢质子的自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 可用来估计凝胶体系中水分子的迁移率和分布。虾糜凝胶的横向弛豫时间 (T_2) 和水分分布状态如图4和表3所示，所有比例都存在3个特征峰，从左到右依次为 T_{21} (0.01~3 ms)、 T_{22} (14~330 ms) 和 T_{23} (>330 ms)，分别代表结合水、不易流动水和自由水^[11]，其对应的峰面积总体 (A_{21} 、 A_{22} 和 A_{23}) 揭示了这3种水分子分布的变化。 T_2 越短，表明水分流动性越低，因此 T_2 可以表征水分的自由度。从图中可以看出，虾糜凝胶中水分主要为不易流动水，与对照组相比，随着 CaCl_2 替代量的增加，虾糜凝胶的 T_{22} 出现先减小后增加趋势。当虾糜凝胶中NaCl被0.5%的 CaCl_2 替代时， T_{22} 相较于对照组增加了1.70%，且 A_{22} 减小、 A_{23} 增大，说明较高含量的 Ca^{2+} 反而使凝胶网络与水分子之间的作用减弱，水分的移动性增强，虾糜凝胶的持水性下降^[11]。这与Pan Teng等^[14]的研究结果一致。在添加SA的虾糜凝胶中 T_{22} 无显著变化，但 A_{23} 减小，表明自由水向不易流动水方向迁移，使凝胶持水性增加。随着体系内 CaCl_2 的加入， T_{22} 与 A_{22} 也相对降低，当 CaCl_2 替代量为0.31%时， T_{22} 、 T_{23} 最短， A_{23} 最小 ($P<0.05$)，说明水分的移动性较小，凝胶与水分子紧密结合，增强水的稳定性，这与持水性的结果保持一致。

图4 CaCl_2 协同SA对虾糜水分迁移的影响Fig. 4 Effect of CaCl_2 combined with SA on water migration in shrimp surimi表3 CaCl_2 协同SA对虾糜凝胶3种状态水分相对含量Table 3 Effect of CaCl_2 combined with SA on relative contents of bound, immobilized and free water in shrimp surimi gels %

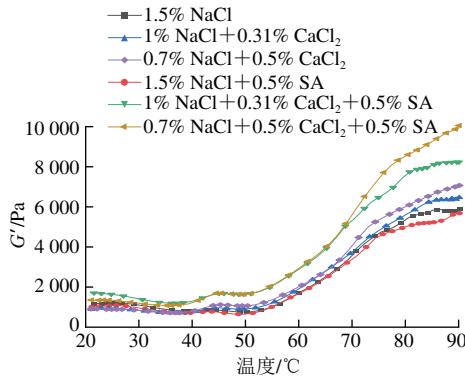
| 指标 | 1.5% NaCl | 1% NaCl+0.31% CaCl_2 | 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 | 1.5% NaCl+0.5% SA | 1% NaCl+0.31% CaCl_2 +0.5% SA | 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 +0.5% SA |
|----------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--|---|
| A_{21} | 2.75±0.09 ^{ad} | 3.17±0.18 ^b | 3.89±0.09 ^a | 2.63±0.06 ^d | 3.08±0.05 ^{bc} | 4.20±0.13 ^a |
| A_{22} | 93.35±0.16 ^b | 92.70±0.20 ^c | 91.43±0.08 ^d | 94.26±0.05 ^a | 94.11±0.07 ^b | 92.37±0.04 ^c |
| A_{23} | 3.90±0.07 ^b | 4.13±0.01 ^b | 4.68±0.05 ^a | 3.11±0.10 ^d | 2.81±0.03 ^c | 3.43±0.13 ^b |

注：同行不同小写字母表示组间差异显著 ($P<0.05$)。

2.6 CaCl_2 协同SA对虾糜流变学性质的影响

图5显示虾糜的储能模量 (G') 在添加 CaCl_2 和SA后

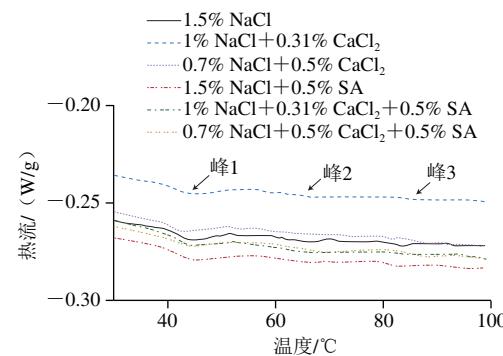
随温度变化的关系, CaCl_2 和SA的加入显著影响虾糜的 G' 。随着温度升高, 虾糜的 G' 在40 °C以下呈先缓慢上升后下降趋势, 可能由于肌球蛋白尾部的 α -螺旋结构解旋, 分子间初步形成松散的凝胶网络^[29]。在45~50 °C温度范围内出现第2个峰值, 这可能与肌球蛋白轻链和肌球蛋白的展开交联有关^[30]。继续加热, G' 迅速升高, 肌球蛋白开始变性, 形成稳定有序的不可逆凝胶网络^[31]。温度继续升高, CaCl_2 替代部分 NaCl 虾糜的 G' 快速增高且随 CaCl_2 替代量的增大而增大, 可能是由于 Ca^{2+} 的加入促进了肌球蛋白的展开, 在肌球蛋白展开的过程中, 一些官能团如疏水性氨基酸残基和巯基暴露出来, 而疏水性氨基酸的暴露可导致MP分子之间形成疏水性相互作用, 改善虾糜蛋白的凝胶性能, 从而促使更加稳定的网络结构形成, 使 G' 增加^[30]。此外, 随着 CaCl_2 替代量的增大初始峰值温度逐渐减小, 证明 CaCl_2 能够降低蛋白质的热稳定性^[30]。添加SA后 G' 降低, 这可能是因为SA与蛋白质相互作用, 干扰虾糜蛋白凝胶网络形成, 导致 G' 降低^[22]。然而, 在SA-虾糜蛋白体系中, 添加 CaCl_2 后 G' 增加, 且随 CaCl_2 替代量的增大而增大, 这表明 CaCl_2 的加入能够减弱SA与虾糜蛋白间的相互作用, 从而改变凝胶流变特性。 Ca^{2+} 对SA更为敏感, 在常温下能发生相互作用形成热不可逆凝胶, 进而导致虾糜体系硬度增强^[32]。

图5 CaCl₂协同SA对虾糜流变学性质的影响Fig. 5 Effect of CaCl_2 combined with SA on rheological properties of shrimp surimi

2.7 CaCl_2 协同SA对虾糜热稳定性的影响

焓值和热变性温度是决定虾糜制品热稳定性性质的两个主要因素^[33], 可通过DSC法进行测定。图6及表4显示了 CaCl_2 及SA对虾糜热变性温度及焓值变化的影响。对照组的肌球蛋白 T_m 为43.94 °C, ΔH 为0.36 J/g。 CaCl_2 的加入降低了肌球蛋白的热变性温度与焓值, 且随着 CaCl_2 替代量的增加而显著降低($P<0.05$)。当 CaCl_2 替代量为0.5%时, 肌球蛋白的 T_m 为42.73 °C, ΔH 为0.25 J/g。 ΔH 是吸热反应(热诱导变性)和放热反应(蛋白质聚集)的总和^[30], 在 CaCl_2 存在时, 蛋白聚集增加可能抵消了吸热变性的热焓值, 因此 ΔH 随 CaCl_2 浓度的增加而降

低, 这与本研究结果一致。 CaCl_2 可能通过与肌球蛋白分子中带负电荷的残基相互作用形成双层离子基团, 改变蛋白质间静电排斥力, 使吸引力和排斥力处于平衡状态, 显著增强蛋白质-蛋白质、蛋白质-水之间的相互作用, 从而加速蛋白质的展开, 使蛋白质更容易发生热变性^[15,30]。但有研究表明高浓度的 CaCl_2 会导致蛋白质过度聚集, 不利于凝胶网络形成^[11]。此外, 在添加SA后虾糜热变性温度略有增加、焓值降低, 说明SA的添加对虾糜蛋白的变性和聚集行为也有影响。然而在SA-虾糜体系中, CaCl_2 的加入使虾糜中峰1的热变性温度和焓值进一步降低($P<0.05$), 这可能是 Ca^{2+} 在SA作用下发生交联, 使分子间的结合更加紧密, 形成更加完整的凝胶网络结构^[9]。虾糜蛋白的DSC结果与 G' 结果相对应。有研究指出, 较低的热变性温度有利于虾糜在加工过程中保持良好特性与营养价值^[34]。综合以上结果, CaCl_2 与SA的协同作用会显著影响虾糜的热稳定性。

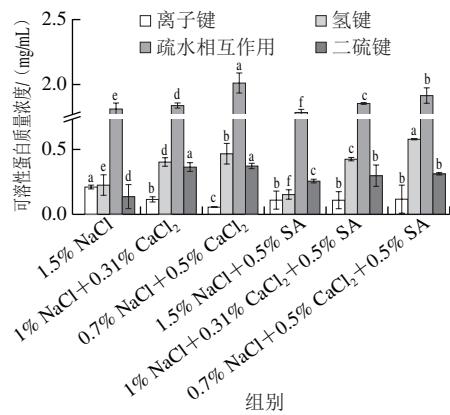
图6 CaCl_2 协同SA对虾糜热稳定性的影响Fig. 6 Effect of CaCl_2 combined with SA on thermal stability of shrimp surimi表4 CaCl_2 协同SA对虾糜热变性温度及焓值变化的影响Table 4 Effect of CaCl_2 combined with SA on T_m and ΔH of shrimp surimi

| 组别 | 峰1 | | 峰2 | | 峰3 | |
|---|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| | T_m /°C | ΔH /(J/g) | T_m /°C | ΔH /(J/g) | T_m /°C | ΔH /(J/g) |
| 1.5% NaCl | 43.94±0.04 ^a | 0.36±0.02 ^a | 65.69±0.10 ^b | 0.11±0.01 ^a | 83.07±0.16 ^d | 0.09±0.01 ^a |
| 1% NaCl+0.31% CaCl_2 | 43.51±0.19 ^a | 0.26±0.01 ^b | 65.15±0.21 ^b | 0.06±0.01 ^b | 86.09±0.02 ^b | 0.08±0.01 ^b |
| 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 | 42.73±0.04 ^c | 0.25±0.02 ^b | 66.26±0.13 ^c | 0.06±0.01 ^b | 87.52±0.07 ^c | 0.04±0.00 ^b |
| 1.5% NaCl+0.5% SA | 44.46±0.37 ^b | 0.35±0.01 ^b | 65.39±0.34 ^b | 0.08±0.00 ^b | 83.21±0.02 ^b | 0.09±0.01 ^b |
| 1% NaCl+0.31% CaCl_2 +0.5% SA | 43.92±0.15 ^a | 0.27±0.02 ^b | 65.48±0.04 ^b | 0.06±0.01 ^b | 85.61±0.18 ^c | 0.07±0.01 ^b |
| 0.7% NaCl+0.5% CaCl_2 +0.5% SA | 42.86±0.07 ^c | 0.23±0.02 ^b | 66.32±0.26 ^c | 0.07±0.01 ^b | 87.64±0.26 ^c | 0.04±0.00 ^b |

2.8 CaCl_2 协同SA对虾糜化学作用力的影响

非共价键(离子键、氢键和疏水相互作用)在维持凝胶三维结构和增强凝胶强度方面发挥着重要作用。从图7可以看出, CaCl_2 替代部分 NaCl 后, 离子键含量显著下降($P<0.05$), 氢键、疏水相互作用和二硫键含量显著增加($P<0.05$)。在热诱导过程中其他非共价化学键(主要是疏水相互作用)的形成和离子键的断裂导

致离子键比例下降。而 CaCl_2 会促进肌球蛋白表面展开，暴露巯基和疏水氨基酸残基，促进疏水相互作用和二硫键的形成，增加虾糜凝胶聚集程度^[15]，氢键含量也随之增加。添加SA的虾糜凝胶中离子键、氢键和疏水相互作用出现不同程度的下降，这可能是由于SA的负电荷中和了暴露在虾糜蛋白表面的正电荷，破坏了离子键并导致聚合物进一步聚集，掩埋更多的疏水氨基酸残基^[35]。然而， CaCl_2 替代部分 NaCl 协同SA增强了虾糜凝胶的氢键和疏水相互作用，凝胶强度提高。这与Montero等^[6]研究结果一致。但 CaCl_2 添加量过高会与肌球蛋白形成钙桥，从而使凝胶变硬、持水力降低。可能是因为SA更易与 Ca^{2+} 结合并发生相互作用，进而影响蛋白-多糖以及蛋白-蛋白之间相互作用，改变虾糜凝胶特性^[11,36]。



小写字母不同表示相同指标不同组别差异显著 ($P < 0.05$)。

图7 CaCl₂协同SA对虾糜凝胶化学作用力的影响

Fig. 7 Effect of CaCl_2 combined with SA on chemical forces of shrimp surimi gels

2.9 CaCl₂协同SA对虾糜二级结构的影响

图8显示了虾糜及其热诱导凝胶的蛋白质二级结构相对含量变化。有文献指出，较高的 β -折叠相对含量可以促进蛋白质交联，有利于形成更好的凝胶性能^[19]。 CaCl_2 和SA的加入对虾糜中蛋白质的二级结构变化产生显著影响。如图8A所示，随着 CaCl_2 替代量的增大，虾糜中的 β -折叠相对含量相较于对照组显著上升，0.31% CaCl_2 替代量虾糜中 β -转角相对含量达到最大值(38.46%)， α -螺旋相对含量达到最小值(13.43%)，这表明 CaCl_2 促进了肌球蛋白展开从而形成更有序的蛋白结构，与Núñez-Flores等^[37]研究结果相似。与对照组相比，添加SA后虾糜的 β -折叠相对含量略有下降， α -螺旋相对含量由14.30%上升到16.02%，而无规卷曲和 β -转角无显著变化($P > 0.05$)。在此基础上用 CaCl_2 替代后，各处理组随着替代量的增加， β -折叠相对含量升高， α -螺旋相对含量无显著差异。因此， Ca^{2+} 的加入对SA-虾糜蛋白体系的二级结构无显著影响，可能是体系中 Ca^{2+} 未与MP结合，而是通过静电作用与SA结合形成凝胶，进而提高凝胶特性^[10,36]。经热诱

导处理后虾糜凝胶二级结构均以 β -折叠为主，而无规卷曲、 α -螺旋和 β -转角相对含量无显著差异(图8B)，这与在热诱导过程中肌球蛋白发生聚集有关^[16]。 β -折叠相对含量增加表明经热诱导处理后虾糜蛋白结构比未加热虾糜更有序和稳定。

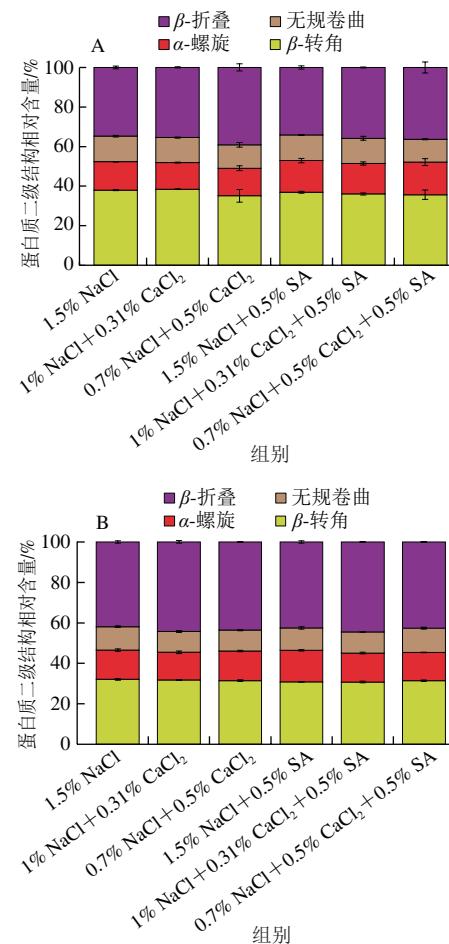


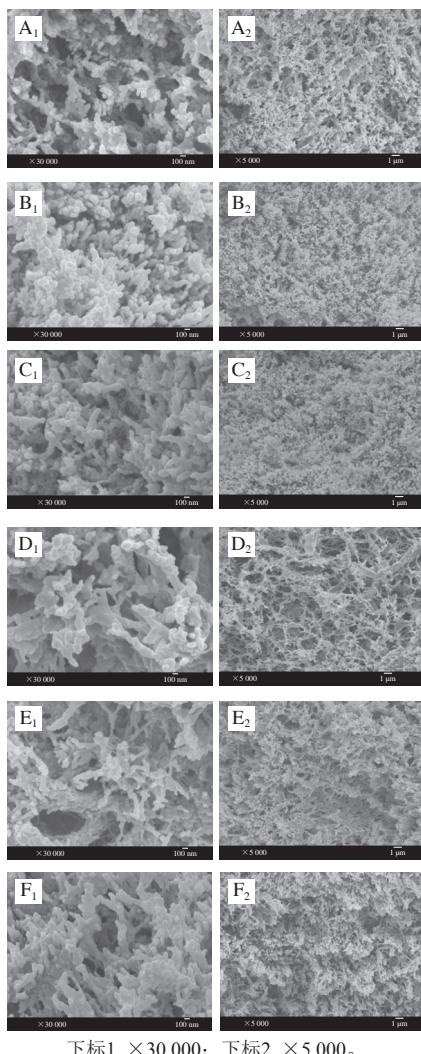
图8 CaCl₂协同SA对虾糜(A)及热诱导凝胶(B)二级结构的影响

Fig. 8 Effect of CaCl_2 combined with SA on protein secondary structures of shrimp surimi (A) and heat-induced gels (B)

2.10 CaCl₂协同SA对虾糜微观结构的影响

从图9可以观察到，添加 CaCl_2 和SA虾糜凝胶在肌原纤维束、孔洞等方面与对照组相比存在显著差异。对照组的虾糜凝胶呈现疏松、多孔的微观结构，可能是虾糜中水溶性肌浆蛋白比例高，而肌浆蛋白会影响肌球蛋白的聚集程度进而降低MP凝胶形成能力^[38]。相较于对照组，随着 CaCl_2 替代量的增大，形成的虾糜凝胶聚集体逐渐增多，凝胶网束变粗，孔洞减少，网络结构变得紧密，这是因为 CaCl_2 能够诱导肌球蛋白部分展开，平衡热凝胶化过程中分子展开与聚集的速率，同时能进一步促进分子间疏水相互作用和二硫键的形成，使蛋白交联度增加，形成较为致密的网络结构^[15,27]。添加SA的虾糜凝胶孔洞减少但仍存在部分较大孔径，呈现不均匀的凝胶

网络结构，导致虾糜凝胶的硬度降低。SA的加入可能会抑制蛋白质分子之间的聚集，导致生成较大孔径，这为固定水分提供更多可能^[16,39]。在替代量为0.31% CaCl₂的SA-虾糜蛋白体系中，凝胶聚集程度增加，表面致密性有所提高，但仍存在少量较大孔径，这表明CaCl₂与SA的添加对虾糜凝胶网络结构有促进作用。当CaCl₂替代量增加至0.5%时，凝胶结构表面出现明显聚集体，孔洞增加，对水分的束缚能力降低。综上所述，CaCl₂的添加能够提高虾糜凝胶致密性，低浓度CaCl₂更有利于SA虾糜蛋白形成凝胶体系，改善在低盐条件下肌球蛋白的凝胶性能。



下标1. $\times 30\,000$; 下标2. $\times 5\,000$ 。

Fig. 9 Effect of CaCl₂ combined with SA on microstructure of shrimp surimi gels

3 结 论

本研究探讨了不同替代量CaCl₂协同SA对虾糜蛋白结构和凝胶特性的影响。结果表明，CaCl₂替代部分NaCl后，虾糜的硬度、凝胶强度、流变特性、氢键含量和

β -折叠相对含量随着Ca²⁺浓度增加显著上升，可以有效改善虾糜凝胶特性，形成更有组织的凝胶基质。但过量CaCl₂会引起虾糜凝胶特性的劣化，从而使凝胶弹性和持水力均呈现减小趋势，3D打印支撑性变差。此外，在SA-虾糜体系中，质量分数0.31% CaCl₂替代量协同质量分数0.5% SA可以有效使 T_{22} 缩短，改变水分分布，改善虾糜的3D打印支撑稳定性，提高虾糜凝胶的氢键含量和疏水相互作用，促进凝胶网络形成。综合考虑，质量分数0.31% CaCl₂替代协同SA可提高虾糜制品的凝胶特性，改善虾糜制品的品质，本研究可为制备低盐虾糜制品提供新思路。

参考文献:

- [1] 吴香, 李新福, 李聪, 等. 变性淀粉对肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(2): 22-28. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190227-209.
- [2] 贾娜, 谢振峰, 李儒仁, 等. 迷迭香提取物与NaCl协同改善肌原纤维蛋白凝胶特性[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 28-33. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803005.
- [3] MONTO A R, LI M Z, WANG X, et al. Recent developments in maintaining gel properties of surimi products under reduced salt conditions and use of additives[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(30): 8518-8533. DOI:10.1080/10408398.2021.1931024.
- [4] HU J R, FENG C P, YU Z H, et al. Effect of partial substitution of NaCl by KCl, CaCl₂, and MgCl₂ on properties of mixed gelation from myofibrillar protein and *Flammulina velutipes* protein[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(5): 16525. DOI:10.1111/jfpp.16525.
- [5] CAI L Y, FENG J H, CAO A L, et al. Effect of partial substitutes of NaCl on the cold-set gelation of grass carp myofibrillar protein mediated by microbial transglutaminase[J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(10): 1876-1886. DOI:10.1007/s11947-018-2149-7.
- [6] MONTERO P, PEREZ-MATEOS M. Effects of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ on gels formed from fish mince containing a carrageenan or alginate[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 375-385. DOI:10.1016/s0268-005x(01)00110-2.
- [7] 李德阳, 侯雅文, 黄颖, 等. NaCl对大菱鲆肌原纤维蛋白特性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 61-67. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816010.
- [8] 邓伟. 低钠复合盐和加热方式对白鲢鱼糜凝胶特性的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013: 16-47.
- [9] 于楠楠. 盐和多糖对鱼糜凝胶形成的影响与机制[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 51-69.
- [10] 罗阳, 张连富. 海藻酸钠-钙凝胶特性及其在低脂猪肉糜中应用的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 374-376; 385. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.06.09.
- [11] YU N N, GONG H, YUAN H, et al. Effects of calcium chloride as a salt substitute on physicochemical and 3D printing properties of silver carp surimi gels[J]. CyTA-Journal of Food, 2022, 20(1): 1-12. DOI:10.1080/19476337.2021.2008510.
- [12] DING Y Q, LIU Y M, YANG H, et al. Effects of CaCl₂ on chemical interactions and gel properties of surimi gels from two species of carps[J]. European Food Research and Technology, 2011, 233(4): 569-576. DOI:10.1007/s00217-011-1546-1.

- [13] HORITA C, MESSIAS V, MORGANO M, et al. Textural, microstructural and sensory properties of reduced sodium Frankfurter sausages containing mechanically deboned poultry meat and blends of chloride salts[J]. *Food Research International*, 2014, 66: 29-35. DOI:10.1016/j.foodres.2014.09.002.
- [14] PAN T, GUO H Y, LI Y, et al. The effects of calcium chloride on the gel properties of porcine myosin- κ -carrageenan mixtures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 467-477. DOI:10.1016/j.foodhyd.2016.09.026.
- [15] JIA D, YOU J, HU Y, et al. Effect of CaCl_2 on denaturation and aggregation of silver carp myosin during setting[J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 212-218. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.130.
- [16] YAO J, ZHOU Y, CHEN X, et al. Effect of sodium alginate with three molecular weight forms on the water holding capacity of chicken breast myosin gel[J]. *Food Chemistry*, 2018, 239: 1134-1142. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.07.027.
- [17] SHANG S, LIU Y, JIANG P F, et al. Effects of partial replacement of unwashed Antarctic krill surimi by *Litopenaeus vannamei* surimi on the heat-induced gelling and 3D-printing properties[J]. *Journal of Texture Studies*, 2023, 54(2): 299-310. DOI:10.1111/jtxs.12739.
- [18] SUZUKI T, SHIBATA N. The utilization of Antarctic krill for human food[J]. *Food Reviews International*, 1990, 6(1): 119-147. DOI:10.1080/87559129009540863.
- [19] YANG Y, LIU X Y, XUE Y, et al. The process of heat-induced gelation in *Litopenaeus vannamei*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105260. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105260.
- [20] LI N, QIAO D, ZHAO S, et al. 3D printing to innovate biopolymer materials for demanding applications: a review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20: 100459. DOI:10.1016/j.mtchem.2021.100459.
- [21] DICK A, DONG X P, BHANDARI B, et al. The role of hydrocolloids on the 3D printability of meat products[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 119: 106879. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106879.
- [22] MESSION J L, BLANCHARD C, MINT-DAH F V, et al. The effects of sodium alginate and calcium levels on pea proteins cold-set gelation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 31(2): 446-457. DOI:10.1016/j.foodhyd.2012.11.004.
- [23] 史可夫. 超高压与氯化钙对肌球蛋白-海藻酸钠混合凝胶特性的影响及机制[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015: 9-25.
- [24] KIM G D, HUR S J, PARK T S, et al. Quality characteristics of fat-reduced emulsion-type pork sausage by partial substitution of sodium chloride with calcium chloride, potassium chloride and magnesium chloride[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 89: 140-147. DOI:10.1016/j.lwt.2017.10.033.
- [25] 刘鑫. 褐藻胶-鱼肉蛋白质复合凝胶体系流变特性及水分状态的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010: 66-80.
- [26] YU N N, XU Y S, JIANG Q X, et al. Textural and physicochemical properties of surimi gels prepared with potassium and calcium chloride as substitutes for sodium chloride[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(2): 1539-1552. DOI:10.1080/10942912.2016.1248846.
- [27] MA F, CHEN C G, ZHENG L, et al. Effect of high pressure processing on the gel properties of salt-soluble meat protein containing CaCl_2 and κ -carrageenan[J]. *Meat Science*, 2013, 95(1): 22-26. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.04.025.
- [28] 王伟. 超高压与三种分子量的海藻酸钠对低脂猪肉糜凝胶特性的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019: 13-23.
- [29] TASKAYA L, CHEN Y C, JACZYNSKI J. Color improvement by titanium dioxide and its effect on gelation and texture of proteins recovered from whole fish using isoelectric solubilization/precipitation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(3): 401-408. DOI:10.1016/j.lwt.2009.08.021.
- [30] CAO L W, SU S S, REGENSTEIN J M, et al. Ca^{2+} -induced conformational changes of myosin from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) in gelation[J]. *Food Biophysics*, 2015, 10(4): 447-455. DOI:10.1007/s11483-015-9408-1.
- [31] FUKUSHIMA H, SATOH Y, YOON S H, et al. Rheological properties of fast skeletal myosin rod and light meromyosin from walleye pollack and white croaker: contribution of myosin fragments to thermal gel formation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(23): 9193-9198. DOI:10.1021/jf051223h.
- [32] ZHANG Z Y, YANG Y L, TANG X Z, et al. Effects of ionic strength on chemical forces and functional properties of heat-induced myofibrillar protein gel[J]. *Food Science and Technology Research*, 2015, 21(4): 597-605. DOI:10.3136/fstr.21.597.
- [33] SEIGHALANI F Z B, BAKAR J, SAARI N, et al. Thermal and physicochemical properties of red tilapia (*Oreochromis niloticus*) surimi gel as affected by microbial transglutaminase[J]. *Animal Production Science*, 2016, 57(5): 993-1000. DOI:10.1071/AP15633.
- [34] CAI Y X, WANG J H, XIAO S, et al. The interaction study of soluble pectin fiber and surimi protein network from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) based on a new prediction model[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134429. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.134429.
- [35] ZHANG L T, LI Q, SHI J, et al. Changes in chemical interactions and gel properties of heat-induced surimi gels from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets during setting and heating: effects of different washing solutions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 75: 116-124. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.09.007.
- [36] NEISER S, DRAGET K I, SMIDSØRD O. Interactions in bovine serum albumin-calcium alginate gel systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 1999, 13(6): 445-458. DOI:10.1016/S0268-005X(99)00019-3.
- [37] NÚÑEZ-FLORES R, CANDO D, BORDERÍAS A J, et al. Importance of salt and temperature in myosin polymerization during surimi gelation[J]. *Food Chemistry*, 2018, 239: 1226-1234. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.07.028.
- [38] LIN S B, CHEN L C, CHEN H H. The change of thermal gelation properties of horse mackerel mince led by protein denaturation occurring in frozen storage and consequential air floatation wash[J]. *Food Research International*, 2005, 38(1): 19-27. DOI:10.1016/j.foodres.2004.08.001.
- [39] CHEN X, CHEN C G, ZHOU Y Z, et al. Effects of high pressure processing on the thermal gelling properties of chicken breast myosin containing κ -carrageenan[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40: 262-272. DOI:10.1016/j.foodhyd.2014.03.018.