

阳离子种类和添加量对鲢鱼糜 凝胶力学特性的影响

叶蕾蕾^{1,2}, 吴晨曦^{1,2}, 刘茹^{1,2}, 尤娟^{1,2}, 胡杨^{1,2}, 熊善柏^{1,2*}

(1. 华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070; 2. 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 武汉 430070)

摘要: **目的** 比较一价金属离子和二价金属离子对鲢鱼糜凝胶力学性能的影响。**方法** 向加入 2.5%NaCl 的鱼糜中添加不同浓度的 KCl、CaCl₂、MgCl₂(0、10、20、30、40、50 mmol/kg)、ZnCl₂(0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/kg), 研究金属离子对鱼糜凝胶穿刺和 TPA 性能的影响, 并通过蠕变参数的变化研究金属离子与大分子的相互作用。**结果** 10~30 mmol/kg 一价金属离子盐 KCl 对鱼糜凝胶品质影响较小, 二价金属离子盐(MgCl₂、CaCl₂、ZnCl₂)能够显著提高鱼糜凝胶的破断强度、凹陷深度、松弛时间和黏流指数。综合持水性、白度和力学特性, MgCl₂、CaCl₂ 和 ZnCl₂ 的最适浓度分别为 40~50 mmol/kg、20~30 mmol/kg 和 0.06~0.08 mmol/kg。**结论** 二价金属离子(Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺)能够促进蛋白质伸展, 并与蛋白质侧链-COOH 形成“盐桥”, 同时 Ca²⁺还能激活内源性转谷氨酰胺酶(TGase)活性, 促进 ε-(γ-Glu)-Lys 的形成, 提高鱼糜凝胶力学性能, 而一价金属离子 K⁺会显著提高鱼糜凝胶的持水性。

关键词: 鱼糜; 力学特性; 一价金属离子; 二价金属离子

Effects of types and concentration of cations on surimi gels texture properties

YE Lei-Lei^{1,2}, WU Chen-Xi^{1,2}, LIU Ru^{1,2}, YOU Juan^{1,2}, HU Yang^{1,2}, XIONG Shan-Bai^{1,2*}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. National Research and Development Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective In order to investigate effects of monovalent and divalent cations on surimi gels texture properties from silver carp. **Methods** Puncture and TPA properties of surimi gels added with KCl, CaCl₂, MgCl₂(0, 10, 20, 30, 40, and 50 mmol/kg), ZnCl₂(0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10 mmol/kg) were studied. Creep test was also conducted to study the cross-linking between metal ions and macromolecule. **Results** 10~30 mmol/kg monovalent cation salt (KCl) had little effects on surimi gels. However, divalent cations salts (MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂) could significantly increase breaking force, deformation, relaxation time and viscosity coefficient of surimi gels. Taking water-holding capacity, whiteness and texture properties into consideration, the optimal concentration of MgCl₂, CaCl₂ and ZnCl₂ was 40~50 mmol/kg, 20~30 mmol/kg and 0.06~0.08 mmol/kg, respectively. **Conclusion** Divalent cations could increase texture properties of surimi gels by inducing protein unfolding and cross-linking via salt bridge. And Ca²⁺ could activate endogenous

基金项目: 现代农业产业技术体系专项基金(CARS-46-23)、国家自然科学基金(31201391)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(2013PY1085)

Fund: Supported by China Agriculture Research System (CARS-46-23), National Natural Science Foundation of China (31201391) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2013PY105)

*通讯作者: 熊善柏, 教授/博士生导师, 主要研究方向为水产品加工及贮藏工程。E-mail: xionsb@mail.hzau.edu.cn

*Corresponding author: XIONG Shan-Bai, Professor, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, No.1, Shizishan Street, Hongshan District, Wuhan 430070, China. E-mail: xionsb@mail.hzau.edu.cn

transglutaminase and catalyzed the formation of ϵ -(γ -Glu)-Lys. Monovalent significantly improved the water-holding capacity of surimi gels.

KEY WORDS: surimi; texture properties; monovalent cations; divalent cations

1 引言

无机盐能够影响蛋白质的稳定性,改善鱼糜凝胶的力学特性和持水性,是一类较有潜力的鱼糜凝胶品质改良剂。研究发现, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 等二价金属离子会影响鱼糜加工和贮藏过程中蛋白质的功能特性^[1],它们的存在能够改变蛋白质的构象,并与蛋白质的多肽链的负电荷相互作用,引起蛋白质-蛋白质、蛋白质-水的相互作用的改变^[2,3]。如, Ca^{2+} 能够激活鱼糜内源性 TGase 活性,促进非二硫共价键的形成^[4]。Park 等^[5]认为,钙盐对鱼糜凝胶的影响与鱼种、钙盐的种类和凝胶化温度有关。鲮鱼鱼糜中添加 0.4%的 CaCl_2 并在 35 °C 的温度下加热 90 min 能够最大化地激活内源性 TGase^[6],草鱼鱼糜中 CaCl_2 的最适浓度为 40 mmol/kg^[7],而白鲢鱼糜中最适添加量为 20 mmol/kg^[8]。 Zn^{2+} 也被证明能够显著改善鱼糜凝胶的性能,60 $\mu\text{mol/kg}$ ZnSO_4 和 ZnCl_2 会显著提高黄色条纹鲮鱼糜凝胶的破断力和凹陷深度,而当添加量达到 80 $\mu\text{mol/kg}$ 时,鱼糜凝胶强度急剧下降^[9]。一价金属离子会促进盐溶性蛋白的溶出,影响凝胶网络的形成,与二价金属离子作用效果有较大的区别。

本文选取典型的一价金属离子 K^+ 和二价金属离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+}) 盐添加到鱼糜中,比较一价金属离子与二价金属离子对鱼糜凝胶力学性能影响,并通过鱼糜凝胶蠕变参数的变化研究金属离子与蛋白质的相互作用,为进一步筛选出提高鱼糜凝胶品质的复配无机盐奠定基础。

2 材料与方法

2.1 实验材料

新鲜白鲢,华中农业大学菜市场; NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 、蔗糖、山梨三醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

2.2 实验仪器

采肉机,厦门英博机械有限公司; Y90S-4 三相异步电动离心机,上海潮龙焊接机电有限公司;

DW-86L 386 立式超低温保存箱,青岛海尔特种电器有限公司; K600(3205)食品调理机,德国博朗电器有限公司; TA-XT Plus 质构仪,美国 Surrey 公司。

2.3 实验方法

2.3.1 冷冻鱼糜的制备

白鲢→去鳞、头、内脏→清洗→采肉→漂洗→脱水→斩拌→定量包装→冻结(-80 °C)→冻藏(-20 °C)
 ↑
 4%蔗糖和 4%山梨醇

2.3.2 鱼糜凝胶的制备

将冷冻鱼糜于 4 °C 下解冻之后,加入 2.5%的 NaCl 盐斩 3 min,同时添加不同浓度的 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 (0、10、20、30、40、50 mmol/kg)、 ZnCl_2 (0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/kg),并调节水分含量至 78%。将斩拌均匀的鱼糜溶胶灌入塑料肠衣(直径 25 mm)之中,并用卡口机将两端密封,于 40 °C 水浴加热 1 h,90 °C 水浴加热 0.5 h,并用自来水流水冷却,之后于 4 °C 冰箱中贮藏备用。

2.3.3 pH 值的测定

称取 10.00 g 均匀绞碎的样品于锥形瓶中,加入 90 mL 高纯水,搅拌 5 min,静置 30 min 后过滤,用 pH 计测定滤液 pH 值^[10]。

2.3.4 鱼糜凝胶白度的测定

将鱼糜凝胶切成厚 10 mm 的圆片,用手持型色度仪测定样品的色差。其中, L^* 表示亮度, a^* 正值表示偏红、负值表示偏绿, b^* 正值表示偏黄、负值表示偏蓝。白度用以下公式表示^[11]:

$$\text{白度} = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^2 + b^2}$$

2.3.5 鱼糜凝胶失水率的测定

将鱼糜凝胶切成厚 3 mm 的圆片并称重(m_1),用滤纸包裹后施加 3 kg 的力,保持 1 min,去掉滤纸,再将样品称重(m_2)。凝胶的持水性能可用失水率表示^[12],如下:

$$\text{失水率}(\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

2.3.6 鱼糜凝胶力学性能测定

将鱼糜凝胶切成高 20 mm 的圆柱体,断面的中心置于 TA-XT Plus 质构仪探头的正下方的样品台上,TPA 性能的测试采用 P/36R 探头对样品进行两次压

缩, 压缩比 50%; 穿刺性能的测试采用 P/0.25S 探头进行一次压缩, 穿刺距离 15 mm; 蠕变性能的测试选用探头型号为 P/36R, 采用 Hold Until Time 模式对样品进行一次压缩, 测试过程中触发应力为 500 g, 保持时间为 1 min^[13]。

3 结果与分析

3.1 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶穿刺性能、持水性、白度和 pH 值的影响

KCl、CaCl₂、MgCl₂、ZnCl₂ 都能提高鱼糜凝胶

的白度, 降低鱼糜的 pH 值。其中, 二价阳离子使 pH 偏离程度较大, Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺ 会与蛋白质侧链 -COOH 形成“盐桥”, 改善鱼糜凝胶品质。四种盐对鱼糜凝胶的持水性都有较大的影响, 其中 KCl 会提高鱼糜凝胶的持水性, 而 CaCl₂、MgCl₂、ZnCl₂ 却会使持水性显著降低。这主要是由于 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺ 与蛋白质结合能力较强, 会优先中和蛋白质表面的电荷, 使蛋白质相互聚集, 挤压出蛋白质间的水分, 降低鱼糜凝胶的持水性, 而 K⁺ 则优先与水分子形成氢键, 使鱼糜凝胶持水性增强^[14]。

表 1 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶穿刺性能、持水、白度和 pH 的影响(n=5)

Table 1 Effects of types and concentration of cations on surimi gels puncture properties, expressible moisture content, whiteness and pH (n=5)

无机盐种类	添加量(mmol/kg)	鱼糜斩拌后 pH	压缩失水率(%)	白度	破断强度(g)	凹陷深度(mm)
KCl	0.00	6.85±0.02 ^a	3.96±0.49 ^a	77.28±0.62 ^c	436±57 ^b	5.69±0.50 ^b
	10.00	6.83±0.01 ^{ab}	3.76±0.19 ^{ab}	77.81±0.54 ^b	417±37 ^b	5.75±0.26 ^b
	20.00	6.80±0.01 ^{bc}	3.43±0.24 ^{bc}	77.96±0.32 ^b	424±35 ^b	5.75±0.48 ^b
	30.00	6.81±0.01 ^{abc}	3.40±0.30 ^c	77.79±0.38 ^b	432±26 ^b	5.94±0.23 ^b
	40.00	6.81±0.01 ^{abc}	3.58±0.26 ^{bc}	77.19±0.44 ^c	433±27 ^b	5.99±0.21 ^b
	50.00	6.78±0.01 ^c	3.56±0.17 ^{bc}	78.58±0.24 ^a	511±10 ^a	6.54±0.10 ^a
CaCl ₂	0.00	6.81±0.01 ^a	3.37±0.15 ^c	77.20±0.54 ^d	487±12 ^c	6.04±0.19 ^{bc}
	10.00	6.73±0.03 ^b	3.60±0.26 ^{bc}	78.33±0.45 ^c	470±8 ^c	5.77±0.41 ^c
	20.00	6.69±0.01 ^{bc}	3.81±0.34 ^b	78.45±0.34 ^c	537±11 ^b	6.40±0.24 ^b
	30.00	6.66±0.02 ^{cd}	3.89±0.22 ^b	81.01±0.47 ^b	562±30 ^a	7.16±0.36 ^a
	40.00	6.63±0.00 ^d	4.30±0.25 ^a	81.61±1.28 ^{ab}	535±21 ^b	6.83±0.23 ^a
	50.00	6.54±0.01 ^e	4.48±0.25 ^a	81.90±0.59 ^a	467±27 ^c	6.23±0.35 ^b
MgCl ₂	0.00	6.81±0.01 ^a	3.37±0.15 ^b	77.20±0.54 ^d	487±12 ^c	6.04±0.19 ^b
	10.00	6.76±0.01 ^b	3.59±0.22 ^{ab}	77.88±0.41 ^c	486±24 ^c	6.04±0.25 ^b
	20.00	6.73±0.01 ^c	3.74±0.37 ^{ab}	77.45±0.29 ^{cd}	518±25 ^{bc}	6.42±0.30 ^b
	30.00	6.69±0.00 ^d	3.84±0.52 ^a	78.80±0.70 ^b	513±10 ^{bc}	6.25±0.27 ^b
	40.00	6.67±0.01 ^{de}	3.79±0.38 ^a	78.62±0.43 ^b	534±17 ^{ab}	7.01±0.13 ^a
	50.00	6.66±0.01 ^e	3.76±0.16 ^{ab}	79.52±0.30 ^a	558±30 ^a	7.07±0.42 ^a
ZnCl ₂	0.00	6.92±0.00 ^b	3.49±0.16 ^b	77.39±0.39 ^{bc}	445±29 ^b	6.42±0.23 ^{cd}
	0.02	6.94±0.01 ^a	3.85±0.23 ^a	77.71±0.38 ^{ab}	440±20 ^b	6.85±0.18 ^{ab}
	0.04	6.91±0.00 ^{bc}	3.88±0.40 ^a	77.18±0.28 ^{cd}	484±30 ^a	6.69±0.38 ^{bc}
	0.06	6.91±0.01 ^c	4.00±0.44 ^a	77.88±0.18 ^a	487±27 ^a	7.04±0.28 ^{ab}
	0.08	6.92±0.01 ^{bc}	3.93±0.28 ^a	77.94±0.44 ^a	501±26 ^a	7.20±0.29 ^a
	0.10	6.89±0.00 ^d	3.97±0.44 ^a	76.84±0.26 ^d	429±22 ^b	6.25±0.22 ^d

注: 在相同的参数下, 同一列中字母不同表示显著差异(P<0.05)

穿刺性能测试是确定凝胶食品力学性能最常用的一种方法, 破断强度、凹陷深度分别反应物质的硬度和弹性。由表 1 可以看出, 10~40 mmol/kg 一价金属离子盐 KCl 对鱼糜凝胶的穿刺性能影响较小, 而当添加量增加至 50 mmol/kg 时, 鱼糜凝胶的穿刺性能显著提高, 这主要是因为高浓度的 KCl 会促进肌球蛋白溶出, 交联形成凝胶网络结构, 提高鱼糜凝胶的硬度、弹性。二价金属离子盐 CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 都会使鱼糜凝胶的破断强度和凹陷深度显著提高, 在实验范围内, 随着 MgCl_2 添加量的增加, 鱼糜凝胶的破断强度和凹陷深度增加, 而 CaCl_2 、 ZnCl_2 对鱼糜凝胶的影响随着添加量的增加呈先增大后减小的趋势, 其最适添加量分别为 30 mmol/kg、0.08 mmol/kg。这主要是因为二价金属离子能够促进蛋白质分子伸展, 并与 $-\text{COOH}$ 形成“盐桥”^[15], 同时 Ca^{2+} 还能激活内源性转谷氨酰胺酶(TGase)活性, 促进 ϵ -(γ -Glu)-Lys 的形成, 提高鱼糜凝胶的硬度和弹性^[16], 但是过量的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 使蛋白质过度交联形成团聚体^[17], 使鱼糜凝胶的力学性能降低。

3.2 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶 TPA 性能的影响

TPA 主要是模拟人口腔的两次咀嚼动作, 对测试样品进行两次压缩, 获得与人感官评定相对应的参数。由表 2 可知, 添加适量的无机盐可提高鱼糜凝胶的硬度、内聚性和咀嚼性。在实验范围内, 10~30 mmol/kg KCl 对鱼糜凝胶的 TPA 性能没有显著影响, 添加量增加至 40~50 mmol/kg 时, 鱼糜凝胶的硬度和咀嚼性显著提高; 40 mmol/kg MgCl_2 会使鱼糜凝胶的内聚性和咀嚼性都达到最大值; CaCl_2 使鱼糜凝胶的硬度出现先上升后下降的趋势, 在 40 mmol/kg 时硬度和咀嚼性达到最大值, 而 ZnCl_2 在添加量增加至 0.08mmol/kg 时, 鱼糜凝胶的硬度、内聚性和咀嚼性达到最大值。20 mmol/kg CaCl_2 会显著提高鱼糜凝胶的弹性, 其他三种无机盐对鱼糜凝胶的弹性均没有显著影响, 与穿刺性能结果不一致。这是因为基于穿刺测试的弹性是以凝胶压缩破断时的最大凹陷深度表征的, 是力的累积, 其值越大则弹性越好; 而 TPA 中的弹性则是以第二次压缩达到峰值的时间与第一次压缩达到峰值的时间之比来表征的, 反映反复咀嚼时鱼糜凝胶结构的可恢复性, 鱼糜凝胶弹性较好,

压缩时间比值变化较小。

3.3 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶蠕变性能的影响

蠕变是在一定温度下对被测物质施加恒定的外力(应力), 物质的形变(应变)随着时间的延长而逐渐增加的现象, 典型鱼糜凝胶的蠕变曲线主要分为三个阶段, 普弹形变 ϵ_1 、高弹形变 ϵ_2 和黏流形变 ϵ_3 。 ϵ_1 是瞬间完成的, 主要来自分子链的链角受拉伸, 反应了凝胶的储能性能; ϵ_2 主要来自分子链构象的运动, 反应了高分子链伸展过程; ϵ_3 反应了高分子物质的黏性^[18]。通过研究阳离子对鱼糜凝胶的蠕变性能的影响, 可反应阳离子与蛋白质分子的相互作用。本文采用 Burgers 四元件模型对鱼糜凝胶蠕变曲线进行拟合, 分析压缩过程中 ϵ_1 、 ϵ_2 和 ϵ_3 的变化^[19], 如下,

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} * (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta} * t$$

式中, σ 为蠕变条件下施加的恒定力, Pa; E_1 为普弹模量, MPa; E_2 为高弹模量, MPa; η 为黏流指数, MPa·s; τ 为松弛时间, s; t 为蠕变时间, s。

由图 1 可以看出, 适量的无机盐能够降低蠕变压缩过程中鱼糜凝胶的普弹形变、高弹形变和黏流形变, 使鱼糜凝胶的蠕变曲线降低。用 Burgers 四元件模型分别对普弹形变、高弹形变和黏流形变进行拟合, 相同压缩时间下, E_1 、 E_2 、 η 值越大, 鱼糜凝胶的普弹形变、高弹形变和黏流形变越小, 则鱼糜凝胶的硬度、弹性越好, 分子间黏性越大。由表 3 看出, 随着无机盐的添加, E_1 、 E_2 、 η 值增大, 表明适量的无机盐会使鱼糜凝胶的普弹形变、高弹形变和黏流形变降低(如图 1), 增强鱼糜凝胶的硬度、弹性和分子间的粘性, KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 的适宜添加量分别为 40~50 mmol/kg、10~20 mmol/kg、30~50 mmol/kg, 而 0.02~0.10 mmol/kg 的 ZnCl_2 都会使鱼糜凝胶的普弹形变、高弹形变和黏流形变降低。

黏流指数 η 反应分子的粘性。高浓度的一价金属离子和适量的二价金属离子都会使 η 值增大, 这主要与金属阳离子促进蛋白质间的交联和凝胶网络的形成有较大关系。高浓度的一价金属离子促进肌球蛋白溶出, 交联形成凝胶网络, 使蛋白质分子间黏性增大; 而二价金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+})与蛋白质侧链

-COOH 形成“盐桥”^[15], 分子间摩擦力增大, 同时 Ca^{2+} 激活内源性 TGase 活性, 促进 ϵ -(γ -Glu)-Lys 的形成^[16], 提高蛋白质分子间的黏性。其中, 随着 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 添加量的增加, η 值出现先增大后减小的趋势, 这可能是由于高浓度的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 使蛋白质过度交联形成团聚体, 活性基团被包埋, 分子间的交联较少^[17], 使 η 值降低。

松弛时间 τ 反映分子链的运动, 松弛时间越短,

分子链伸展速度越快。从表中 3 可看出, 一价金属离子对鱼糜凝胶的松弛时间影响较小, 二价金属离子会使松弛时间有下降趋势, 表明二价金属离子能够促进蛋白质分子链的伸展, 这主要是因为二价金属离子能够增强表面张力, 降低疏水性基团暴露所需的能量, 促进蛋白质的伸展^[20]。Hemung 和 Arfat 等人也发现 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 能够促进蛋白质疏水性基团的暴露和 α -螺旋解旋^[3,15]。

表 2 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶 TPA 性能的影响($n=5$)
Table 2 Effects of types and concentration of cations on surimi gel TPA properties ($n=5$)

无机盐种类	添加量(mmol/kg)	硬度(kg)	弹性	内聚性	咀嚼性(kg)
KCl	0.00	5.52±0.30 ^c	0.88±0.02 ^b	0.62±0.02 ^a	2.80±0.15 ^c
	10.00	5.23±0.31 ^c	0.87±0.01 ^b	0.63±0.04 ^a	2.86±0.20 ^c
	20.00	5.20±0.26 ^c	0.87±0.01 ^b	0.62±0.02 ^a	2.79±0.22 ^c
	30.00	5.39±0.12 ^c	0.87±0.01 ^b	0.63±0.01 ^a	2.98±0.08 ^c
	40.00	5.80±0.14 ^b	0.89±0.00 ^{ab}	0.64±0.01 ^a	3.28±0.11 ^b
	50.00	6.09±0.18 ^a	0.88±0.00 ^a	0.66±0.01 ^a	3.55±0.08 ^a
CaCl ₂	0.00	6.05±0.03 ^b	0.87±0.01 ^b	0.65±0.00 ^b	3.43±0.04 ^b
	10.00	6.02±0.06 ^b	0.87±0.00 ^b	0.65±0.01 ^b	3.39±0.03 ^b
	20.00	6.00±0.19 ^b	0.89±0.00 ^a	0.65±0.00 ^b	3.44±0.13 ^b
	30.00	6.08±0.06 ^b	0.87±0.01 ^b	0.66±0.00 ^a	3.52±0.05 ^{ab}
	40.00	6.36±0.11 ^a	0.87±0.00 ^b	0.66±0.01 ^a	3.64±0.06 ^a
	50.00	5.58±0.28 ^c	0.87±0.01 ^b	0.63±0.01 ^c	3.09±0.16 ^c
MgCl ₂	0.00	6.05±0.03 ^{ab}	0.87±0.01 ^{ab}	0.65±0.00 ^b	3.43±0.04 ^a
	10.00	5.75±0.17 ^c	0.87±0.01 ^{ab}	0.63±0.00 ^c	3.17±0.14 ^b
	20.00	6.24±0.24 ^a	0.86±0.01 ^b	0.65±0.00 ^b	3.49±0.14 ^a
	30.00	6.16±0.07 ^{ab}	0.88±0.01 ^a	0.65±0.00 ^b	3.50±0.04 ^a
	40.00	6.17±0.18 ^{ab}	0.88±0.01 ^a	0.65±0.01 ^{ab}	3.54±0.14 ^a
	50.00	5.96±0.08 ^{bc}	0.88±0.01 ^a	0.66±0.00 ^a	3.47±0.06 ^a
ZnCl ₂	0.00	5.49±0.17 ^{ab}	0.89±0.02 ^{ab}	0.67±0.00 ^{ab}	3.28±0.12 ^a
	0.02	4.82±0.01 ^c	0.89±0.01 ^{ab}	0.65±0.00 ^d	2.80±0.02 ^b
	0.04	5.30±0.09 ^b	0.91±0.02 ^a	0.66±0.00 ^{cd}	3.16±0.13 ^a
	0.06	5.63±0.41 ^{ab}	0.90±0.01 ^{ab}	0.66±0.00 ^{bc}	3.37±0.27 ^a
	0.08	5.71±0.21 ^a	0.90±0.02 ^{ab}	0.67±0.01 ^a	3.44±0.19 ^a
	0.10	5.67±0.26 ^b	0.89±0.01 ^b	0.66±0.01 ^c	3.37±0.22 ^a

注: 在相同的参数下, 同一列中字母不同表示显著差异($P < 0.05$)

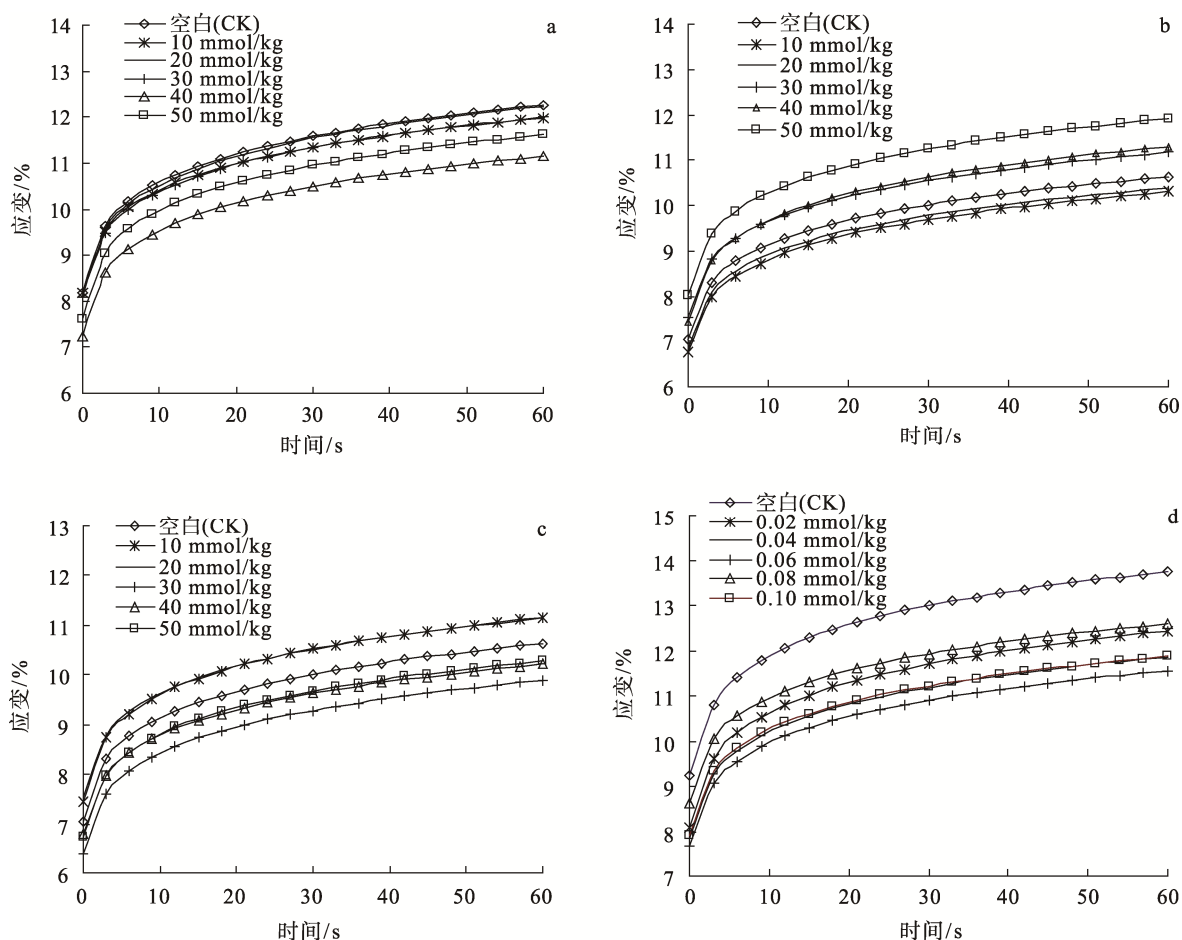


图1 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶蠕变曲线的影响

Fig. 1 Effects of types and concentration of cations on surimi gel creep curves
a, KCl; b, CaCl₂; c, MgCl₂; d, ZnCl₂

4 讨论

本文比较研究了在添加2.5% NaCl的鱼糜中,一价和二价金属离子对鱼糜凝胶力学特性的影响。结果表明,二价金属离子促进蛋白质分子伸展,并与-COOH形成“盐桥”,提高鱼糜凝胶的破断强度、凹陷深度,降低鱼糜凝胶的持水性,而低浓度一价金属离子对鱼糜凝胶影响较小,40~50 mmol/kg KCl会促进盐溶性肌球蛋白溶出,增强鱼糜凝胶的力学性能和持水性。综合持水性、白度、力学性能指标,实验范围内,MgCl₂、CaCl₂和ZnCl₂分别在40~50 mmol/kg、20~30 mmol/kg和0.06~0.08 mmol/kg的添加量下能够最大程度地增强鱼糜凝胶的品质。Nayak (1998)等发现,0.05%的MgCl₂能够使牛血清蛋白凝

胶更加均匀致密,刘海梅在研究钙离子对白鲢鱼糜热诱导凝胶化的影响时也发现在添加2.5% NaCl的白鲢鱼糜中,Ca²⁺在20 mmol/kg的添加量下鱼糜凝胶强度最大^[8],Arfat研究了锌盐对黄色条纹鲮鱼糜凝胶特性的影响,锌盐的最适添加量为60 μmol/kg^[9],与本文结果有一定区别,这可能的原因是Arfat研究的对象是热带海洋鱼类,而本文则是淡水鱼白鲢,淡水鱼肉中锌的含量比海水鱼肉中锌的含量要低^[21]。

霍夫麦斯特序列认为,阳离子半径和电荷密度越大,对蛋白质稳定性影响越显著^[22]。二价金属离子能够促进蛋白质伸展,与-COOH形成“盐桥”,降低持水性,而一价金属离子提高鱼糜凝胶持水性,这些作用差异可能与离子的电荷密度也有较大的关系,有待进一步研究。

表 3 阳离子种类和添加量对鱼糜凝胶蠕变参数的影响($n=4$)
Table 3 Effects of types and concentration of cations on surimi gel creep parameters ($n=4$)

无机盐种类	添加量(mmol/kg)	E_1 (MPa)	E_2 (MPa)	η (MPa·s)	(s)
KCl	0.00	150.100±2.970	532.100±13.770	46.297±1.056	5.287±0.095
	10.00	152.167±0.802	536.867±6.306	47.872±0.796	5.318±0.013
	20.00	152.900±1.838	536.300±9.658	47.212±1.198	5.298±0.021
	30.00	152.267±3.843	554.533±5.687	48.879±0.968	5.242±0.027
	40.00	161.800±3.822	556.900±3.989	49.338±0.442	5.248±0.000
	50.00	164.775±4.450	543.750±8.319	48.428±1.349	5.237±0.070
CaCl ₂	0.00	174.450±5.960	617.550±15.042	51.276±0.635	5.393±0.033
	10.00	181.500±4.952	625.767±6.469	52.994±1.128	5.372±0.006
	20.00	187.100±0.141	617.700±5.475	52.532±0.992	5.299±0.045
	30.00	164.467±2.152	596.033±6.750	51.223±0.856	5.262±0.011
	40.00	166.800±4.735	556.300±5.617	48.593±1.054	5.414±0.063
	50.00	156.233±1.113	560.700±7.022	48.507±1.234	5.402±0.033
MgCl ₂	0.00	174.450±5.960	617.550±15.042	52.891±2.270	5.393±0.033
	10.00	163.200±3.184	583.000±8.688	50.186±1.26	5.394±0.056
	20.00	162.875±2.469	614.625±9.841	52.137±1.383	5.384±0.049
	30.00	186.850±1.626	621.050±6.799	53.232±1.129	5.357±0.077
	40.00	187.150±0.071	654.400±8.556	55.431±1.580	5.253±0.007
	50.00	185.700±3.398	650.750±11.608	55.608±1.948	5.260±0.063
ZnCl ₂	0.00	134.650±4.104	500.450±3.163	43.919±0.781	5.345±0.035
	0.02	153.075±2.056	504.775±4.959	45.383±0.272	5.344±0.065
	0.04	156.800±3.686	534.575±10.438	48.002±0.891	5.266±0.020
	0.06	159.875±3.106	557.750±8.388	50.040±0.970	5.276±0.024
	0.08	155.325±1.888	542.525±14.760	48.646±0.866	5.278±0.017
	0.10	150.200±2.024	541.475±14.304	48.186±0.378	5.312±0.025

参考文献

- [1] Nayak R, Kenney PB, Slider S, *et al.* Cook yield, texture and gel ultrastructure of model beef batters as affected by low levels of calcium, magnesium and zinc chloride [J]. *J Food Sci*, 1998(a), 63(6): 945–950.
- [2] Hemung BO, Yongsawatdigul J. Ca²⁺ affect physicochemical and conformational changes of threadfin bream myosin and actin in a setting model [J]. *J Food Sci*, 2005, 70(8): 455–460.
- [3] Yongsawatdigul J, Sinuwan S. Aggregation and conformational changes of tilapia actomyosin as affected by calcium ion during setting [J]. *Food Hyd*, 2007, 21(3): 359–367.
- [4] Benjakul S, Visessanguan W, Pecharat S. Suwari gel properties as affected by transglutaminase activator and inhibitors [J]. *Food Chem*, 2004, 85(1): 91–99.
- [5] Lee N, Park JW. Calcium compounds to improve gel functionality of Pacific whiting and Alaska pollock surimi [J]. *J Food Sci*, 1998, 63(6): 969–974.
- [6] Ramirez JA, Rodriguez-Sosa R, Morales OG, *et al.* Preparation of surimi gels from striped mullet using an optimal level of calcium chloride [J]. *Food Chem*, 2003, 82(3): 417–423.
- [7] Ding Y, Liu YM, Yang H, *et al.* Effects of CaCl₂ on chemical interactions and gel properties of surimi gels from two types of carps [J]. *Eur Food Res Technol*, 2011, 233(4): 569–576.
- [8] 刘海梅, 熊善柏, 谢笔钧. 钙离子对白鲢鱼糜热诱导凝胶化的影响[J]. *食品科学*, 2006, 27(8): 87–90.

- Liu HM, Xiong SB, Xie BJ. Effects of Ca^{2+} on heat-induced gelation of Silver Carp surimi gel [J]. Food Sci, 2006, 27(8): 87–90
- [9] Ali AY, Benjakul S. Gel strengthening effect of zinc salts in surimi from yellow stripe trevally [J]. Food Bio, 2013, 3: 1–9.
- [10] Techaratanakrai B, Okazaki E, Osako K. Effect of organic salts on setting gels and their corresponding acids on kamaboko gels prepared from squid *Todarodes pacificus* mantle muscle [J]. Food Sci Technol, 2012, 78: 707–715.
- [11] Park JW. Surimi gel preparation and texture analysis for better quality control [J]. Devel Food Sci, 2004(a), 42, 333–341.
- [12] 贾丹, 刘茹, 刘明菲, 等. 转谷氨酰胺酶对鳙鱼糜热诱导凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(9): 37–41.
Jia D, Liu R, Liu MF, *et al.* Effect of transglutaminase on heat-induced gel of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) surimi [J]. Food Sci, 2013, 34(8): 37–40
- [13] Xu YL, Xiong SB, Li YB, *et al.* Study on creep properties of indica rice gel [J]. J Food Eng, 2008, 86(1): 10–16.
- [14] Lertwittayanon K, Benjakul S, Maqsood S, *et al.* Effect of different salts on dewatering and properties of yellowtail barracuda surimi [J]. Int Aquat Res, 2013, 5(1): 1–12.
- [15] Arfat YA, Benjakul S. Impact of zinc salts on heat-induced aggregation of natural actomyosin from yellow stripe trevally [J]. Food Chem, 2012, 135(4): 2721–2727.
- [16] Yin T, Park JW. Effects of nano-scaled fish bone on the gelation properties of Alaska pollock surimi [J]. Food Chem, 2014, 150: 463–468.
- [17] Tammatinna A, Benjakul S, Visessanguan W, *et al.* Gelling properties of white shrimp (*Penaeus vannamei*) meat as influenced by setting condition and microbial transglutaminase [J]. LWT-Food Sci Technol, 2007, 40(9): 1489–1497
- [18] 许永亮, 熊善柏, 赵思明. 蒸煮工艺和化学成分对米饭应力松弛特性的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 23(10): 235–240.
- Xu YL, Xiong SB, Zhao SM. Effect of cooking technology and chemical components on stress-relaxation property of cooked rice [J]. Trans CSAE, 2008, 23(10): 235–240.
- [19] Liu YM, Su RJ, Zhao SM, *et al.* Effects of water, Na^+ and Ca^{2+} on stress-relaxation properties of surimi gel [J]. J Cent South Univ Technol, 2008, 15(s1): 529–533
- [20] Broering JM, Bommarius AS. Evaluation of Hofmeister effects on the kinetic stability of proteins [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(43): 20612–20619.
- [21] 陈素珍, 关雄泰. 咸水鱼类与淡水鱼类营养物质研究. 广东微量元素科学, 1998, 5(12): 59–62.
Chen SZ, Guan XT. Study on nutrients in sea water fish and fresh water fish [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 1998, 5(12): 59–62 .
- [22] Nucci NV, Vanderkooi JM. Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water [J]. J Mol Liq, 2008, 143(2): 160–170.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



叶蕾蕾, 硕士, 主要研究方向为水产品加工及贮藏工程。
E-mail: 284631006@qq.com



熊善柏, 教授, 硕士, 主要研究方向为水产品加工及贮藏工程。
E-mail: xiongsb@mail.hzau.edu.cn