



羟丙基二淀粉磷酸酯对虾糜凝胶特性及其蛋白结构的影响

倪伟¹, 米杰¹, 孙仲麒¹, 杨昌杰¹, 魏华茂¹,
贾茹¹, 杨文鸽^{1*}, 余训新²

(1. 宁波大学食品与药学学院, 浙江省动物蛋白食品精深加工技术重点实验室, 浙江 宁波 315211;

2. 浙江天和水产股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 为考察羟丙基二淀粉磷酸酯 (HPDSP) 对中华管鞭虾虾糜凝胶性能的改善效果, 在虾糜中分别添加 1%、3%、5%、7% 和 9% 的 HPDSP, 以凝胶强度、质地剖面分析、持水性、凝胶微观结构等为指标, 并提取虾糜溶胶、凝胶化虾糜、虾糜凝胶中的肌原纤维蛋白, 通过圆二色光谱分析蛋白分子二级结构, 探究 HPDSP 对虾糜凝胶性能的影响及其机理。结果显示, 添加 HPDSP 能提高虾糜凝胶的凝胶强度和持水性, 并在添加量为 7% 时达到最大值; HPDSP 使虾糜凝胶 a^* 值和 b^* 值下降, 但 L^* 值和白度值除 9% 添加量组外, 均无显著变化; 适量 HPDSP 能提高虾糜凝胶硬度、弹性、黏聚性和咀嚼性, 促进虾糜形成更加致密稳定的凝胶网状结构。在虾糜凝胶化过程中, 加热引起肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量降低, β -折叠和无规则卷曲含量升高, 同时 HPDSP 会对肌原纤维蛋白热变性和聚集产生影响, 从而改变其二级结构, 影响虾糜凝胶的形成。研究表明, 在中华管鞭虾虾糜中添加 7% 的 HPDSP 能显著改善虾糜凝胶性能, 研究结果能为高品质中华管鞭虾虾糜制品的开发提供技术支撑。

关键词: 中华管鞭虾; 羟丙基二淀粉磷酸酯; 凝胶特性; 肌原纤维蛋白; 二级结构

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

中华管鞭虾 (*Solenocera crassicornis*) 又称红虾, 广泛分布在我国黄海南部、东海和南海, 是近海海域渔获量较大的虾类之一, 具有壳薄肉嫩、色泽红润、价格低廉等优势, 因此具有较高的食用和商业价值^[1-2]。但因其捕捞后即死, 同时运输销售期间极易发生虾头脱落、肉质腐败, 因此除少量鲜销外, 主要被加工成冻虾仁、干虾米制品, 产品相对比较单一。鱼糜制品已成为全球生产和消费量最大、最受欢迎的水产食品之一, 近年来我国鱼糜制品加工业发展迅速, 年产量约 140 万 t^[3], 生产原料除了淡水鱼外,

主要由一些海产小规格杂鱼组成, 如高鳍带鱼 (*Trichiurus lepturus*)、棘头梅童鱼 (*Collichthys lucidus*)、银姑鱼 (*Pennahia argentata*) 等, 随着鱼糜制品产量的增加, 原料用鱼也越来越匮乏。虾肉营养丰富、味道鲜美, 利用其蛋白的胶凝性能而制作的虾糜制品如虾滑、虾丸等, 近年来深受消费者青睐。但虾肉的盐溶蛋白含量相对较低, 又富含内源性蛋白酶, 会影响虾肉的凝胶性能, 从而影响虾糜制品品质。因此开发虾糜类制品, 提升其凝胶品质十分必要。

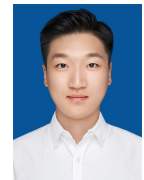
淀粉是目前肉糜制品中最常用的填充辅料,

收稿日期: 2021-05-15 修回日期: 2021-06-11

资助项目: 国家重点研发计划 (2020YFD0900903)

第一作者: 倪伟 (照片), 从事水产食品化学研究, E-mail: 13961999315@163.com

通信作者: 杨文鸽, E-mail: yangwenge@nbu.edu.cn



不仅可以降低成本,还能明显改善肉糜凝胶特性和保水性,增强肉糜制品的冻融稳定性,延长产品货架期^[4-5]。但由于普通淀粉水溶性、热稳定性和冻融稳定性较差,易老化等,对蛋白凝胶性能的改善效果有限,因此在肉糜中添加变性淀粉更受关注^[6-7]。羟丙基二淀粉磷酸酯(hydroxypropyl distarch phosphate, HPDSP)是食用淀粉或淀粉乳与磷酸化试剂和醚化剂反应制得的一种变性淀粉,可以在各类食品中按生产需要适量使用。和普通淀粉相比,HPDSP分子中引入了亲水性的羟丙基基团,削弱了淀粉颗粒内部的氢键结构,从而更容易吸水膨胀和糊化,因此HPDSP具有更好的膨润率、透明度和稳定性,有望成为良好的虾糜凝胶增强剂^[8-9]。

目前,对普通或变性淀粉用于改善鱼糜凝胶特性的研究报道较多,而变性淀粉对虾糜凝胶特性影响的研究相对较少^[10-12]。本研究以中华管鞭虾虾仁为原料,添加不同量的HPDSP,以凝胶强度、质地剖面分析、持水性及凝胶微观结构等为指标,同时利用圆二色光谱考察虾糜凝胶化过程中肌原纤维蛋白结构的变化,探究HPDSP对虾糜凝胶性能的影响及其机理,旨在为高品质中华管鞭虾虾糜制品的开发提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜中华管鞭虾由浙江天和水产股份有限公司提供,取虾仁[每只体质量(10.0±2.0)g,长度(3.0±0.5)cm];食盐购于宁波欧尚超市,羟丙基二淀粉磷酸酯(hydroxypropyl distarch phosphate, HPDSP)购自中国杭州普罗星淀粉有限公司。

1.2 主要设备

UMC5真空斩拌机,德国Stephan Machinery公司;CR-400色差仪,日本Konica Minolta公司;Biofuge Stratos台式高速冷冻离心机,德国Thermo Scientific Sorvall公司;TA.XT Plus质构仪,英国Stable Micro Systems公司;J-1500-150圆二色光谱仪,日本分光株式会社。

1.3 实验方法

虾糜溶胶、凝胶化虾糜和虾糜凝胶的制备

虾仁切成虾肉丁,放入真空斩拌机中擂溃,温度控制在10℃以下。首先空擂2min,然后添加2%的食盐,不同处理组分别添加0%、1%、3%、5%、7%和9%的HPDSP,并用冰水调节水分含量至77.0%±0.5%,继续擂溃6min得到虾糜溶胶。将部分虾糜溶胶灌入直径为25mm的肠衣,封口机密封虾肠(约10cm长)两端,采用二段式加热,即35℃低温加热1h,得到凝胶化虾糜,然后90℃高温加热30min,再放入冰水中冷却30min,4℃冷藏过夜,得到虾糜凝胶。

虾糜凝胶强度和质地剖面分析的测定 参照Mi等^[13]和Buda等^[14]方法,稍加修改。虾糜凝胶在室温(20±1)℃下放置30min,去除肠衣并切成长25mm小段。选用P/0.5s球形探头测定破断距离和破断力,二者乘积即为凝胶强度,测前和测试速度均为1.0mm/s,触发力10g,压缩比50%。采用P50球形探头进行质地剖面分析(texture profile analysis, TPA)测定,测前、测试及测后速度均为1.0mm/s,触发力10g,压缩比30%。

虾糜凝胶持水性的测定 按Chen等^[15]的方法将虾糜凝胶切成5mm厚的薄片,然后称重(W_1),滤纸包裹后放入离心管中3000r/min离心15min,取出后称重(W_2)。凝胶持水性(water holding capacity, WHC)按照式(1)计算:

$$\text{WHC}(\%) = (W_2/W_1) \times 100\% \quad (1)$$

虾糜凝胶白度的测定 参照Yi等^[16]的方法,虾糜凝胶在室温下放置30min,使用色差仪测定样品的 L^* (明亮度)、 a^* (红绿偏差)和 b^* (黄蓝偏差)值,凝胶白度值按照式(2)计算:

$$\text{白度} = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (2)$$

虾糜凝胶扫描电镜观察 按Yang等^[17]方法稍加修改。将虾糜凝胶切成约1mm³立方体,依次按以下步骤处理:2.5%戊二醛溶液中固定24h(4℃);0.1mol/L磷酸缓冲液(PBS)漂洗3次,每次15min;30%、40%、50%、70%、80%和90%体积分数的乙醇溶液中洗脱,每次15min;体积比为3:1、1:1、1:3和0:1的无水乙醇和叔丁醇混合溶液中洗脱,每次10min;少量叔丁醇覆盖样品表面,冷冻干燥后喷金,用扫描电镜在20kV的加速电压下进行观察。

肌原纤维蛋白的提取及含量测定 参照李高尚等^[18]方法,提取虾糜溶胶、凝胶化虾糜

和虾糜凝胶的肌原纤维蛋白。称取样品 2 g, 加入预冷的 10 倍体积的 20 mmol/L Tris-maleate (含 0.05 mol/L KCl), 匀浆后离心 10 min (4 °C, 10 000 r/min), 沉淀加入 10 倍体积预冷的 20 mmol/L Tris-maleate 缓冲液 (含 0.6 mol/L KCl), 充分匀浆后再次离心 10 min (4 °C, 10 000 r/min), 上清液即为肌原纤维蛋白溶液, 福林酚法测定其蛋白含量。

肌原纤维蛋白的圆二色光谱分析 参照 Guan 等^[19]的方法稍加修改, 调节肌原纤维蛋白溶液浓度为 0.25 mg/mL, 取 300 μ L 溶液于 1 mm 石英比色皿中, 测定温度 25 °C, 扫描范围 190~260 nm, 扫描速率 100 nm/min, 所有光谱图均扣除纯水背景光谱, 蛋白二级结构相对含量选用杨氏分析法进行计算。

1.4 数据分析

实验平行次数 3~6 次, 数据采用平均值 \pm 标准差表示, 分别运用 Origin 2019 b 和 SPSS 19.0 软件作图和数据处理, 并通过单因素方差分析中的 Duncan 氏多重极差检验进行显著性分析, 显著性差异表示为 $P < 0.05$ 。

2 结果

2.1 HPDSP 添加量对虾糜凝胶强度和持水性的影响

随着 HPDSP 添加量的增加, 虾糜凝胶破断力逐渐上升, 破断距离呈现先上升后下降的趋势, 并在 7% HPDSP 添加量时达到最大值 (11.99 mm)(图 1)。凝胶强度是评价虾糜凝胶制品的重要指标, 添加 HPDSP 能提高虾糜凝胶的凝胶强度, 相比于对照组, 当 HPDSP 添加量为 5%、7% 和 9% 时, 凝胶强度显著增加 ($P < 0.05$), 并在 7% 添加量组达到最大值 (3 495.42 g·mm)。对照组凝胶持水性为 78.82%, 随着 HPDSP 的添加, 持水性逐渐上升。当添加量大于 3% 时, 持水性上升趋势明显, 且当添加量为 7% 时, 持水性达到最大值 92.02%, 而 HPDSP 添加量提高到 9% 时, 凝胶持水性又下降至 87.94%(图 2)。

2.2 HPDSP 添加量对虾糜凝胶质构特性的影响

添加 HPDSP 能提高虾糜凝胶的硬度、弹性、黏聚性和咀嚼性, 并且随着添加量的提高, 黏聚性上升, 其余 3 个指标值均先上升后下降,

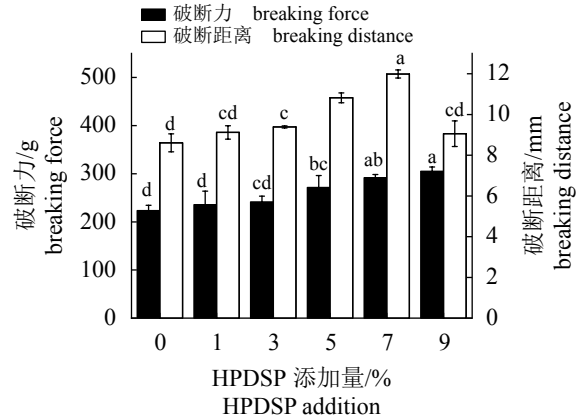


图 1 HPDSP 添加量对虾糜凝胶破断力和破断距离的影响

同一指标不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同

Fig. 1 Effect of HPDSP addition on the breaking force and breaking distance of shrimp surimi gel

Different letters in the same index indicated significant difference ($P < 0.05$), the same as below

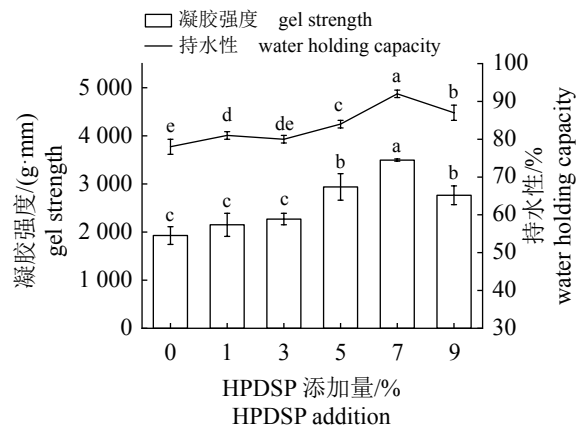


图 2 HPDSP 添加量对虾糜凝胶强度和持水性的影响

Fig. 2 Effect of HPDSP addition on the gel strength and WHC of shrimp surimi gel

当 HPDSP 添加量为 7% 时, 虾糜凝胶的硬度、弹性、黏聚性和咀嚼性均达到最大值, 其中硬度为 1 047.81 g, 弹性为 0.93, 黏聚性为 0.77, 咀嚼性为 725.54 g。进一步添加 HPDSP 至 9%, 硬度、弹性和咀嚼性分别下降至 924.75 g, 0.91 和 661.35 g, 黏聚性和 7% 添加量组一致 (表 1)。

2.3 HPDSP 添加量对虾糜凝胶白度的影响

添加 HPDSP 后, 虾糜凝胶 L^* 、 a^* 、 b^* 值及其白度值的变化程度不一 (表 2)。1%、3%、5% 和 7% HPDSP 添加量对 L^* 和白度值没有显著影响, 而 9% 添加量组 L^* 和白度值显著降低; HPDSP

表 1 HPDSP 添加量对虾糜凝胶质构特性的影响

Tab. 1 Effect of HPDSP addition on the textural properties of shrimp surimi gel

HPDSP添加量/% HPDSP addition	硬度/g hardness	弹性 springiness	黏聚性 cohesiveness	咀嚼性/g chewiness
0	690.87±28.32 ^d	0.82±0.05 ^b	0.68±0.02 ^d	404.35±26.75 ^c
1	792.96±32.21 ^c	0.83±0.01 ^b	0.71±0.01 ^c	486.86±28.49 ^{bc}
3	804.77±17.90 ^c	0.84±0.18 ^b	0.72±0.01 ^c	518.67±61.49 ^b
5	843.69±17.39 ^{bc}	0.86±0.13 ^b	0.74±0.01 ^b	534.92±25.19 ^b
7	1047.81±21.25 ^a	0.93±0.02 ^a	0.77±0.01 ^a	725.54±35.03 ^a
9	924.75±115.6 ^b	0.91±0.02 ^a	0.77±0.01 ^a	661.35±89.91 ^a

注：同一指标不同字母表示差异显著($P < 0.05$)，下同

Notes: different letters in the same index indicated significant difference ($P < 0.05$), the same as below

表 2 HPDSP 添加量对虾糜凝胶白度的影响

Tab. 2 Effect of HPDSP addition on the whiteness of shrimp surimi gel

HPDSP添加量/% HPDSP addition	L^*	a^*	b^*	白度 whiteness
0	64.72±1.21 ^a	7.55±0.31 ^a	10.27±0.26 ^a	62.48±1.16 ^a
1	64.77±1.19 ^a	6.58±0.35 ^b	9.33±0.36 ^b	62.96±1.25 ^a
3	64.00±0.12 ^a	6.07±0.19 ^c	8.59±0.51 ^c	62.48±0.22 ^a
5	63.51±0.48 ^a	5.59±0.34 ^{cd}	8.13±0.27 ^c	62.20±0.58 ^a
7	63.86±0.23 ^a	5.69±0.27 ^{cd}	7.42±0.36 ^d	62.66±0.31 ^a
9	60.57±0.28 ^b	5.27±0.10 ^d	7.14±0.07 ^d	59.58±0.26 ^b

的添加导致 a^* 、 b^* 显著下降。此外，9% 剂量组亮度 L^* 和白度值虽然显著下降，但仍在感官可接受范围。

2.4 虾糜凝胶的微观结构

对照组虾糜凝胶的凝胶网状结构多孔洞，结构较为松散。随着 HPDSP 的添加，凝胶网络结构变得越来越紧密，当添加量到达 7% 时，凝胶网状结构孔径变小、表面较光滑、三维网状结构更加致密。但 9% 的添加量下，HPDSP 对凝胶网状结构形成挤压，孔洞增大，凝胶致密度下降 (图版)。

2.5 肌原纤维蛋白的圆二色光谱分析

通过圆二色光谱分析，虾糜溶胶中肌原纤维蛋白主要包含 α -螺旋和无规则卷曲单元，各组 α -螺旋和无规则卷曲结构的含量没有显著性差异， β -折叠和 β -转角含量略有变化，但仅 5% 添加量组 β -折叠和 β -转角结构的含量和其他组有显著差异 (图 3)。

与虾糜溶胶相比，低温段加热后形成的凝

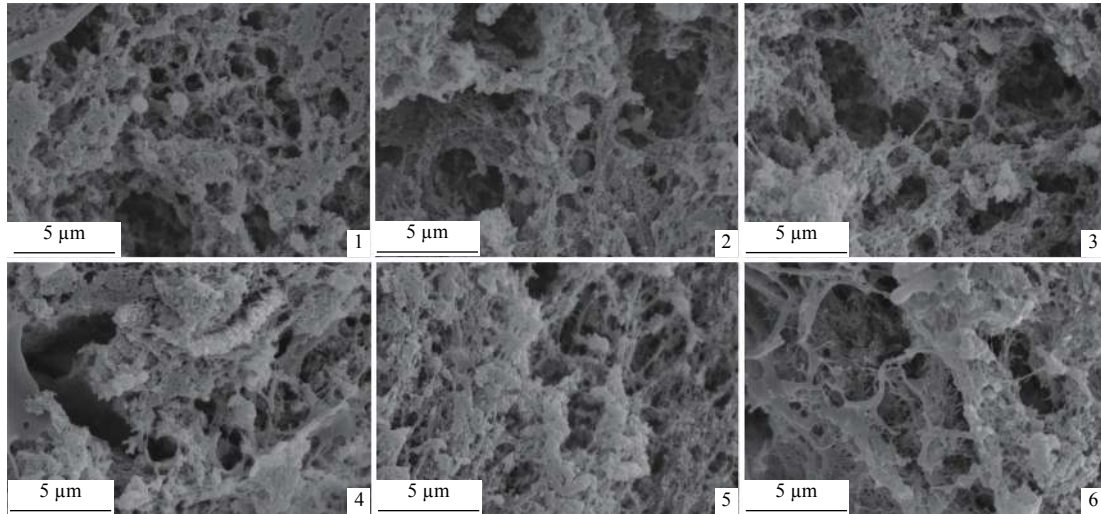
胶化虾糜的肌原纤维蛋白二级结构发生了显著性变化 (图 4)，主要体现在 α -螺旋含量显著减小，无规则卷曲含量显著增加， β -折叠含量除对照组和 9% 添加量组外，其余组均显著增加，而 β -转角含量的变化没有明显趋势。

通过高温段加热，凝胶化虾糜变成虾糜凝胶。可以看出，高温加热继续引起肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量显著降低， β -折叠和无规则卷曲含量显著增加 (图 5)，表明高温进一步促进肌原纤维蛋白结构从紧密的螺旋状转变成伸展及无序状态。和对照组相比，HPDSP 添加组虾糜凝胶中肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量减小、 β -折叠含量增加，其中 7% 添加量组 β -折叠含量最高 (43.30%)，而 β -转角含量最低 (0.60%)。

3 讨论

3.1 HPDSP 对虾糜凝胶性能的影响

由于在 HPDSP 分子中引入了亲水性很强的羟丙基，削弱了淀粉分子之间的氢键结构，相



图版 虾糜凝胶微观结构图 (×7 000)

1-6 分别代表 0%、1%、3%、5%、7%、9% HPDSP 添加量

Plate Microstructure of shrimp surimi gel

1-6 indicate the HPDSP addition of 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, respectively

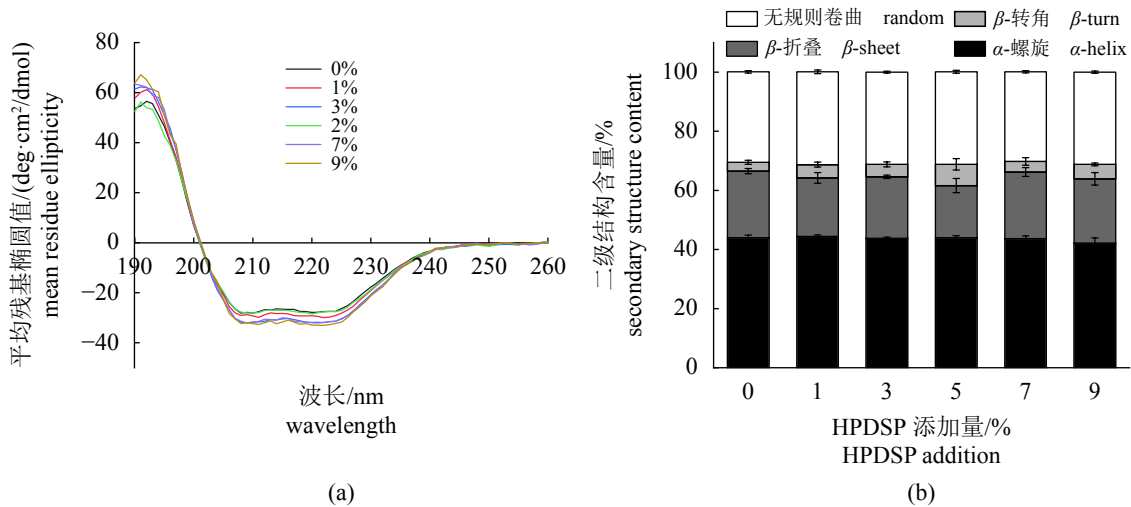


图 3 虾糜溶胶肌原纤维蛋白的圆二色光谱 (a) 及其二级结构含量 (b)

Fig. 3 CD spectrum (a) and secondary structure contents (b) of myofibrillar protein from shrimp surimi sol

应地增加了淀粉与水之间的相互作用，因此和普通淀粉相比，HPDSP 更容易吸水膨胀和糊化。将 HPDSP 添加到虾糜中，填充在虾糜凝胶网络中的 HPDSP 容易吸水膨胀，导致凝胶基质上的压力增加，从而使凝胶硬度不断提高；适量的 HPDSP 通过吸水糊化能提高凝胶的弹性，但 HSPDP 添加量过高 (9%)，相应地减少了体系中肌原纤维蛋白的含量及其互相接触的机会，从而削弱了蛋白分子之间的交联作用，阻碍蛋白凝胶网络结构的形成而降低凝胶的破断距离，导致凝胶弹性和凝胶强度下降。李世燕等^[20] 研究发现，

磷酸酯双淀粉、木薯淀粉和马铃薯淀粉能显著提高淡水鱼糜凝胶的凝胶强度，提高凝胶稳定性；Wu 等^[21] 研究表明，糊化的淀粉颗粒可以增大其水合作用，对蛋白质基质施加压力，有利于形成坚实的凝胶；Luo 等^[22] 发现，随着马铃薯淀粉添加量增加，带鱼鱼糜凝胶强度出现先增大后减小的趋势；黄洁等^[23] 研究了低水分马铃薯淀粉对鱼糜凝胶强度的影响，发现淀粉添加量大于 8% 会导致破断距离和凝胶弹性的减小。

添加 HPDSP 能提高虾糜凝胶持水性，主要由于 HPDSP 有较强的亲水作用，能够使淀粉颗粒

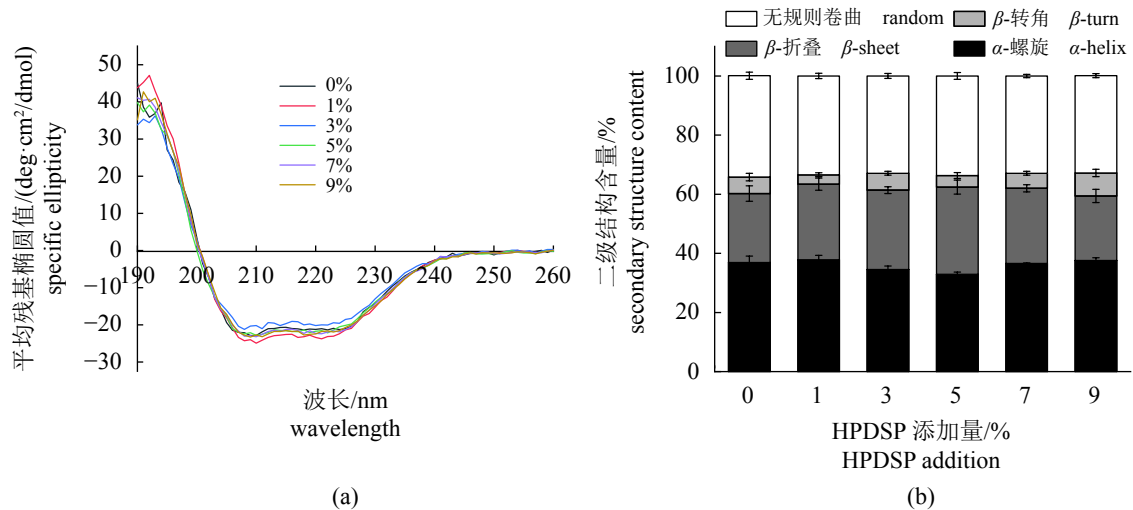


图 4 凝胶化虾糜肌原纤维蛋白的圆二色光谱及其二级结构含量

Fig. 4 CD spectrum (a) and secondary structure contents (b) of myofibrillar protein from gelatinized shrimp surimi

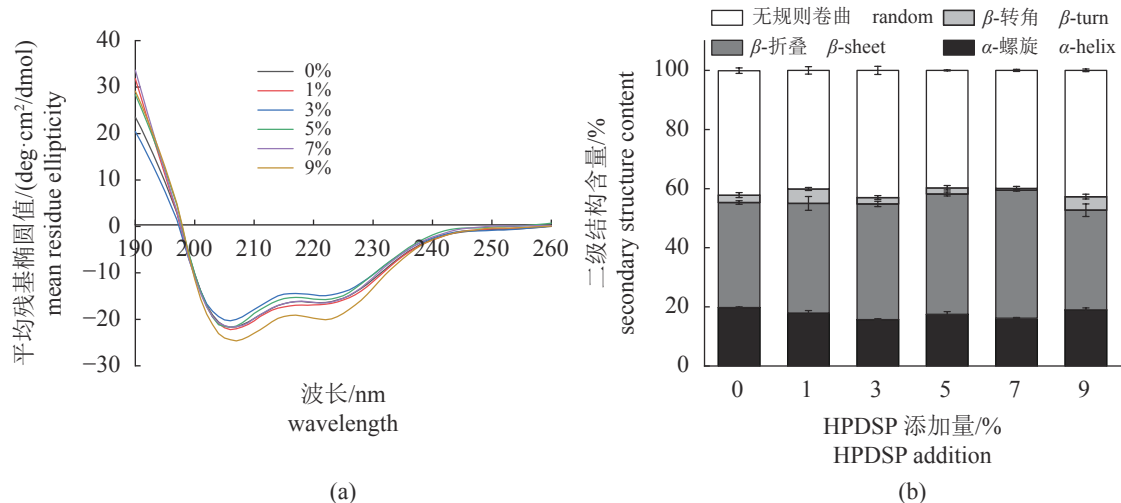


图 5 虾糜凝胶肌原纤维蛋白的圆二色光谱及其二级结构含量

Fig. 5 CD spectrum (a) and secondary structure contents (b) of myofibrillar protein from shrimp surimi gel

粒更易于吸水膨胀。但添加量达到 9% 时, 持水性又呈下降趋势, 原因在于过量淀粉会引起蛋白和淀粉间的水分竞争, 破坏蛋白质分子表面的水化层, 使蛋白质过于聚集而影响凝胶网络结构的形成和稳定性, 降低了凝胶截留水的能力。这一研究和 Luo 等^[22]、张静静^[24]的研究结果一致, 添加过多的马铃薯淀粉会妨碍带鱼鱼糜凝胶结合水的能力, 在鱼丸中添加适量的羟丙基木薯淀粉能够显著提高鱼丸的持水能力。本研究表明, 添加 7% 的 HPDSP 后, 中华管鞭虾虾糜凝胶的持水性达到最高值 (92.02%), 这与凝胶强度变化趋势一致, 凝胶强度越高, 凝胶具有更好的锁水能力, 从而提高虾糜凝胶品质。

TPA 能够从多方面更加全面地了解虾糜凝胶的凝胶特性^[25], 在虾糜中添加 HPDSP, 虾糜凝胶的 TPA 值增加, 这主要由于 HPDSP 含有较高含量的磷, 可能会改变虾肉蛋白周围的静电力, 促进虾糜-淀粉凝胶体系的形成, 从而显著提高虾糜凝胶的硬度。另外, HPDSP 有较低的糊化温度, 有助于淀粉颗粒在蛋白质变性前更好地吸水膨胀, 填充到凝胶网状结构中, 从而提高虾糜凝胶的弹性。当 HPDSP 添加量为 7% 时, 咀嚼性和黏聚性也达到最大值, 表明在该添加量下, 淀粉颗粒能充分吸收水分, 促进蛋白质分子交联, 从而形成稳定且致密的三维网状结构。王聪^[26]研究发现, 当羟丙基淀粉添加量为

2%时,鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)鱼糜凝胶的硬度、咀嚼性等显著提高,而当淀粉加入过多时,则会阻碍蛋白质的交联反应,防止其聚集,从而降低其弹性和黏聚性;Luo等^[21]也发现,在马铃薯淀粉添加量超过16%时,鱼糜凝胶的硬度出现下降趋势,表明较高浓度的淀粉会稀释肌原纤维蛋白的浓度,而对凝胶质构指标产生影响。

HPDSP对凝胶白度值产生一定的影响。由于HPDSP自身的亮度低于虾糜,会导致虾糜凝胶散射光的降低,降低其反射率,9%添加量组虾糜凝胶亮度值 L^* 显著降低;由于中华管鞭虾虾肉有一定的色泽,而添加的HPDSP呈现白色,所以随着HPDSP添加量的增加, a^* 、 b^* 值均显著下降,导致白度值下降。

3.2 HPDSP对虾糜凝胶微观结构的影响

添加7%的HPDSP能形成致密的凝胶网状结构,主要是HPDSP的添加促进蛋白质聚集,产生交联效应使凝胶网状结构变得更加紧密^[27-28],紧密的凝胶网状结构有助于提高虾糜凝胶的凝胶强度,因此,随着凝胶网状结构变得越来越紧密,其交联程度加大,凝胶强度也随之提高。此外,在加热的过程中HPDSP吸水糊化、水化作用增强,提高了对水分的束缚能力,从而提高持水性。Hu等^[29]研究表明,可得然胶等物质可导致更致密的凝胶基质,从而促进维持稳定的网状结构。当HPDSP添加量为9%时,凝胶网状结构变得疏松,孔洞增大,主要是过量的淀粉颗粒挤压凝胶网状结构,从而破坏网状结构,降低其稳定性。

3.3 HPDSP对虾糜肌原纤维蛋白二级结构的影响

蛋白质的圆二色性是肽键相互作用引起的,吸收范围为190~260 nm,该波段也常用于肌原纤维蛋白的二级结构分析^[30]。在虾糜溶胶中,各组肌原纤维蛋白的主要结构单元 α -螺旋和无规则卷曲结构的含量没有显著性差异,说明HPDSP加入到虾糜中,主要起到填充的作用,并未对肌原纤维蛋白的空间结构产生显著影响。在低温加热过程中,虾糜溶胶中的肌原纤维蛋白 α -螺旋展开,形成了比表面积更大的 β -折叠和无规则卷曲。徐安琪等^[31]也证实了鲑鱼肉糜在凝胶

化过程中,加热引起 α -螺旋含量降低, β -折叠含量增加。不同HSPDP添加量组中,3%和5%组凝胶化虾糜肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量相对更低,而 β -折叠含量较高,说明HSPDP添加量对低温段加热过程中肌原纤维蛋白的变性程度有一定影响。

在虾糜凝胶中,肌原纤维蛋白二级结构以 β -折叠和无规则卷曲为主,由此推测 β -折叠和无规则卷曲的形成也是虾糜蛋白聚集和形成凝胶网络的条件。随着HPDSP添加量的提高, β -折叠含量呈现先升高后下降的趋势,当添加量为7%时达到最大值43.30%。Guo等^[32]发现, β -折叠含量越高鱼糜凝胶强度越高;Liu等^[33]研究表明,鲢鱼糜的 α -螺旋结构含量为94.11%,加热形成凝胶后降至33.70%,而无规则卷曲含量大幅增加,说明无规卷曲是稳定鲢鱼糜凝胶的主要二级结构。结合图2,可以看出肌原纤维蛋白 β -折叠含量的变化趋势与虾糜凝胶强度一致,相对于其他添加量组,7%组虾糜凝胶肌原纤维蛋白的 β -折叠含量最高, α -螺旋含量也处于较低水平。可见,凝胶化进程中, α -螺旋结构解旋,促使蛋白质结构打开,促进蛋白质的交联和凝胶网状结构的形成, β -折叠增加则能促进蛋白聚集,有助于凝胶形成网状结构,HSPDP添加量也对高温加热过程中肌原纤维蛋白的变性、聚集产生一定影响。

综上,在中华管鞭虾虾糜中添加适量HPDSP,能显著提高虾糜凝胶的凝胶强度和持水性,HPDSP会使虾糜凝胶的红度值和黄度值下降,但对感官评价影响不大。通过电镜观察其微观结构,发现合适的HPDSP添加量有利于虾糜形成稳定致密的凝胶网状结构,添加过量的淀粉会阻碍虾糜肌原纤维蛋白间的相互作用,从而使得凝胶性能下降。在二段式加热过程中,虾糜肌原纤维蛋白的 α -螺旋含量降低, β -折叠和无规则卷曲含量升高,而HPDSP也会影响肌原纤维蛋白热变性和聚集,从而改变其二级结构,影响虾糜凝胶形成。研究表明,在虾糜中添加7%的HPDSP,可显著改善虾糜凝胶性能,从而为高质化虾糜产品生产提供理论支撑。

参考文献(References):

- [1] 王潇,吴佳佳,张鹤,等.响应面法优化中华管鞭虾酸性电解水杀菌工艺[J].中国食品学报,2015,15(12):

- 107-114.
- Wang X, Wu J J, Zhang H, *et al.* Optimization of acidic electrolyzed water sterilization technology of *Solenocera crassicornis* by response surface method[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(12): 107-114(in Chinese).
- [2] 王芝妍, 杨文鸽, 周果, 等. 超高压辅助中华管鞭虾脱壳及其肌肉品质的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(7): 43-48.
- Wang Z Y, Yang W G, Zhou G, *et al.* Shelling of *Solenocera melantho* using ultra high pressure and its effect on the quality of muscle[J]. *Food Science*, 2017, 38(7): 43-48(in Chinese).
- [3] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 中国渔业统计年鉴 2020[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020.
- Fisheries and Fisheries Administration Bureau of the Ministry of Agriculture and Rural Areas, National Aquatic Technology Promotion Station, China Society of Fisheries. China Fishery statistical yearbook-2020[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020 (in Chinese).
- [4] Mi H B, Wang C, Su Q, *et al.* The effect of modified starches on the gel properties and protein conformation of *Nemipterus virgatus* surimi[J]. *Journal of Texture Studies*, 2019, 50(6): 571-581.
- [5] 王丽丽, 杨文鸽, 徐大伦, 等. 不同淀粉对带鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. *核农学报*, 2016, 30(7): 1379-1385.
- Wang L L, Yang W G, Xu D L, *et al.* Effect of different starches on the gel properties of Hairtail surimi[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2016, 30(7): 1379-1385(in Chinese).
- [6] Kong W J, Zhang T, Feng D D, *et al.* Effects of modified starches on the gel properties of Alaska pollock surimi subjected to different temperature treatments[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 56: 20-28.
- [7] 李真, 安阳, 艾志录, 等. 不同类型变性淀粉的理化特性比较[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(4): 280-286.
- Li Z, An Y, Ai Z L, *et al.* Studies on physico-chemical properties of different types modified starches[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(4): 280-286(in Chinese).
- [8] 刘晓明. 羟丙基二淀粉磷酸酯与酪蛋白在酸奶体系中的作用研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2013.
- Liu X M. Study of the interaction of hydroxypropyl distarch phosphate and casein in yoghurt[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [9] 黄丽, 占柳菁, 梁露, 等. 羟丙基二淀粉磷酸酯对鲜湿方便米粉品质的影响[J]. *食品与机械*, 2016, 32(7): 177-180, 213.
- Huang L, Zhan L J, Liang L, *et al.* Effect of hydroxypropyl distarch phosphate on retrogradation and cooking quality of instant fresh rice noodle[J]. *Food & Machinery*, 2016, 32(7): 177-180, 213(in Chinese).
- [10] 米红波, 王聪, 苏情, 等. 变性淀粉对白鲢鱼鱼糜凝胶特性和蛋白构象的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(1): 72-80.
- Mi H B, Wang C, Su Q, *et al.* Effect of modified starch on gel properties and protein conformation of surimi from silver carp[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(1): 72-80(in Chinese).
- [11] 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 Science and Technology*, 2007, 40(9): 1489-1497.
- [12] Zhang B, Fang C D, Hao G J, *et al.* Effect of kappa-carrageenan oligosaccharides on myofibrillar protein oxidation in peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during long-term frozen storage[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 254-261.
- [13] Mi H B, Li Y, Wang C, *et al.* The interaction of starch-gums and their effect on gel properties and protein conformation of silver carp surimi[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106290.
- [14] Buda U, Priyadarshini M B, Majumdar R K, *et al.* Quality characteristics of fortified silver carp surimi with soluble dietary fiber: effect of apple pectin and konjac glucomannan[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175: 123-130.
- [15] Chen Y T, Xu A Q, Yang R, *et al.* Myofibrillar protein structure and gel properties of *Trichiurus haumela* surimi subjected to high pressure or high pressure synergistic heat[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(4): 589-598.
- [16] Yi S M, Li Q, Qiao C P, *et al.* Myofibrillar protein con-

- formation enhance gel properties of mixed surimi gels with *Nemipterus virgatus* and *Hypophthalmichthys molitrix*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106: 105924.
- [17] Yang Y, Liu X Y, Xue Y, *et al.* The process of heat-induced gelation in *Litopenaeus vannamei*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105260.
- [18] 李高尚, 陈燕婷, 宣仕芬, 等. 不同处理方式对虾蛄脱壳效率及肌肉品质的影响[J]. *核农学报*, 2019, 33(8): 1551-1558.
- Li G S, Chen Y T, Xuan S F, *et al.* Effect of different treatments on the shelling efficiency and muscle quality of *Oratosquilla oratoria*[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2019, 33(8): 1551-1558(in Chinese).
- [19] Guan A Y, Mei K L, Lv M C, *et al.* The effect of electron beam irradiation on IgG binding capacity and conformation of tropomyosin in shrimp[J]. *Food Chemistry*, 2018, 264: 250-254.
- [20] 李世燕, 张庆玉, 赵瑞霞, 等. 不同淀粉对淡水鱼糜凝胶特性的影响[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(1): 115-119.
- Li S Y, Zhang Q Y, Zhao R X, *et al.* Effects of different starches on the gel properties of freshwater fish surimi[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(1): 115-119(in Chinese).
- [21] Wu M C, Hamann D D, Lanier T C. Rheological and calorimetric investigations of starch-fish protein systems during thermal processing[J]. *Journal of Texture Studies*, 1985, 16(1): 53-74.
- [22] Luo H B, Guo C X, Lin L, *et al.* Combined use of rheology, LF-NMR, and MRI for characterizing the gel properties of hairtail surimi with potato starch[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2020, 13(4): 637-647.
- [23] 黄洁, 赵建新, 黄建联, 等. 低水分马铃薯淀粉的理化性质及其对鱼糜制品凝胶特性的影响[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(3): 108-114.
- Huang J, Zhao J X, Huang J L, *et al.* Physicochemical properties of low moisture potato starch and their effects on surimi products[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(3): 108-114(in Chinese).
- [24] 张静静. 羟丙基木薯淀粉在鱼丸中应用的研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2014.
- Zhang J J. Study of the application of hydroxypropyl tapioca starch in fish ball[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [25] Sun F Y, Huang Q L, Hu T, *et al.* Effects and mechanism of modified starches on the gel properties of myofibrillar protein from grass carp[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64: 17-24.
- [26] 王聪. 淀粉和亲水胶体对白鲢鱼鱼糜凝胶特性的增效作用研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- Wang C. Synergistic effect of starch and hydrocolloid on gel properties of silver carp surimi[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019 (in Chinese).
- [27] 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.
- [28] Benjakul S, Pattachar S, Tammatinna A, *et al.* Improvement of gelling properties of lizardfish mince as influenced by microbial transglutaminase and fish freshness[J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(6): S239-S246.
- [29] Hu Y Q, Liu W J, Yuan C H, *et al.* Enhancement of the gelation properties of hairtail (*Trichiurus haumela*) muscle protein with curdlan and transglutaminase[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 115-122.
- [30] Greenfield N J. Using circular dichroism spectra to estimate protein secondary structure[J]. *Nature Protocols*, 2006, 1(6): 2876-2890.
- [31] 徐安琪, 杨镭, 朱煜康, 等. 紫菜粉添加对鱿鱼鱼糜凝胶特性及其蛋白结构的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(2): 46-52.
- Xu A Q, Yang R, Zhu Y K, *et al.* Effect of laver (*Porphyra umbilicalis*) powder on gel properties and protein structure of giant squid (*Dosidicus gigas*) surimi[J]. *Food Science*, 2021, 42(2): 46-52(in Chinese).
- [32] Guo M H, Liu S C, Ismail M, *et al.* Changes in the myosin secondary structure and shrimp surimi gel strength induced by dense phase carbon dioxide[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 219-226.
- [33] Liu H M, Gao L L, Ren Y X, *et al.* Chemical interactions and protein conformation changes during silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi gel formation[J]. *International Journal of Food Properties*, 2014, 17(8): 1702-1713.

Effects of hydroxypropyl distarch phosphate on the gel properties and protein structure of shrimp surimi

NI Wei¹, MI Jie¹, SUN Zhongqi¹, YANG Changjie¹, WEI Huamao¹,
JIA Ru¹, YANG Wenge^{1*}, YU Xunxin²

(1. Key Laboratory of Animal Protein Food Deep Processing Technology of Zhejiang Province,
College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211 China;

2. Zhejiang Tianhe Aquatic Products Co., Ltd., Wenling 317500, China)

Abstract: *Solenocera crassicornis*, also known as red shrimp, is one of the main marine aquatic products of China. It is much-loved by consumers and producers for its good flavor and rich nutrition. Currently, many types of shrimp are sold in the market, such as fresh shrimp, frozen shrimp, dry shrimp or shrimp surimi products, etc. Surimi is a kind of thermally gelled food that was widely accepted by the public because it is rich in protein and low in fat, and is valued for its unique gelling properties. However, due to the physiological and biochemical characteristics of red shrimp meat, it is difficult to form competitive advantage because of poor gel forming and unstable quality, which greatly restricts the development of shrimp surimi products. It is very important to improve the gel properties of shrimp surimi. Compared to the native starch, modified starch usually has better gelatinization performance and be used as additives to significantly improve the performance of the gel. Hydroxypropyl distarch phosphate (HPDSP) is a modified starch which has attracted much attention for its good filling effect, stable gelation properties and low cost in food industry. In order to investigate the effect of HPDSP on improving the gel properties of *S. crassicornis* shrimp gel, 1%, 3%, 5%, 7% and 9% addition of HPDSP were respectively added to the shrimp surimi. Using the gel strength, texture profile analysis, water holding capacity (WHC), gel microstructure as the indicators, and combined with the analysis of the secondary structure of myofibril protein from shrimp surimi sol, gelatinized shrimp surimi and surimi gel by circular dichroism spectrum, the effects of HPDSP on the gel performance of shrimp surimi and its mechanism were explored. The results showed that HPDSP can increase the gel strength and WHC of shrimp surimi gel, and reached the maximum value when the addition amount was 7%. Furthermore, HPDSP reduced the a^* value and b^* value of the shrimp surimi gel, but the L^* value and whiteness did not change significantly except for the 9% additive group. An appropriate amount of HPDSP could improve the hardness, springiness, cohesiveness and chewiness, and promote the formation of a denser and stabler gel network structure of the shrimp surimi, which was consistent with the gel strength and WHC. In addition, during the gelatinization of shrimp surimi, heating increased the contents of β -sheet and random coil, but decreased the content of α -helix in myofibrillar protein. At the same time, HPDSP affected the thermal denaturation and aggregation of myofibril protein, thereby changing its secondary structure and affecting the formation of shrimp surimi gel. Overall, adding 7% of HPDSP could significantly enhance the gel properties of shrimp surimi. The results of this study would contribute to the utilization of HPDSP for the functionality of surimi products improvement.

Key words: *Solenocera crassicornis*; hydroxypropyl distarch phosphate; gel properties; myofibrillar protein; secondary structure

Corresponding author: YANG Wenge. E-mail: yangwenge@nbu.edu.cn

Funding project: National Key R & D Program of China (2020YFD0900903)