

文章编号: 1000-0615(2018)12-1977-11

DOI: 10.11964/jfc.20171111022

超声波优化辅助盐渍海蜇脱铝工艺

王棣华^{1,2}, 汪之和^{1,2*}, 施文正^{1,2}, 齐自元¹, 张花^{1,2}, 陈静雯¹

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306;

2. 上海海洋大学, 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 为探究超声波辅助盐渍海蜇脱铝工艺的条件, 实验以盐渍海蜇为原料, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行检测, 其铝残留量为考察指标, 通过单因素实验研究复合保鲜液浓度、超声功率、超声频率以及超声时间对盐渍海蜇脱铝效果的影响, 根据Box-Behnken中心组合实验设计, 采用响应面分析法分别优化复合保鲜液脱铝工艺与超声波辅助脱铝工艺。结果显示, 未超声波辅助处理的优化条件: 料液比1:7(g/mL)、浸泡时间4 h、浸泡次数3次, 铝残留量最低为126.4 mg/kg, 浸泡时间影响最为显著; 超声波辅助处理影响脱铝率大小的因素依次为超声时间>超声功率>超声频率>复合保鲜液浓度; 其最佳工艺: 超声频率28 kHz、超声功率272.6 W、复合保鲜液[V(醋酸):m(丙酸钙)]=1:2]浓度0.68%、脱除时间35 min, 铝残留量为124.46 mg/kg, 脱铝率达到85.3%; 验证实验得到实际脱铝率为82.1%, 与理论预测值相比, 其相对误差约为3.2%。研究表明, 与未超声波辅助相比, 铝脱除率稳定, 脱除时间由12 h缩短至1.75 h, 工艺效率提高6.9倍。因此, 超声波技术应用到海蜇产业将为高效开发低铝盐渍海蜇制品提供理论依据。

关键词: 海蜇; 盐渍; 超声波; 脱铝; 响应面法

中图分类号: S 985.9; TS 254.4

文献标志码: A

海蜇属腔肠动物, 是一种大型水母, 普遍分布于我国四大海区的近海海域, 资源十分丰富^[1-2]; 其除富含糖类、蛋白质、维生素和多种微量元素外, 还含有胆碱等多种生物活性成分^[3]。鲜海蜇由95%以上的水分和胶原蛋白组成, 捕捞后易分解与自溶, 须经“三矾”加工保藏^[4-5]。明矾是强脱水剂, 鲜海蜇体内水分经盐矾混合盐渍可快速均匀渗出^[6]; 明矾遇水显酸性, 易达到蛋白质的等电点, 使海蜇保持肉质厚实均匀、韧性增大, 但大量铝与胶原蛋白结合可导致铝残留^[7-8]。

铝是广泛存在于自然界的一种人体非必需元素, 早期认为铝不被肠道吸收、无危害, 而被广泛应用^[9]。现研究表明, 大部分铝进入人体能通过肾脏等器官排出, 仅1%~2%会被肺、大脑、骨骼、睾丸和肝脏等组织吸收并沉积, 当

铝摄入累积到一定程度, 会产生毒副作用, 危害人体健康^[10-11], 盐渍海蜇中铝含量较高, 故食用前需将其降至安全范围。

为进一步加强盐渍海蜇的食用安全, 选择高效的脱铝方法十分重要。目前常采用清水浸泡和酸浸泡, 清水浸泡难以去除铝, 酸浸泡会使海蜇变软、品质变差, 且比较耗时^[7]。超声波已被食品行业广泛应用, 其空化效应可增加组织细胞膜的通透性与传质速率, 加速溶剂进入细胞内与目标成分充分混合, 使胞内物质溶出、扩散和释放^[12-14], 可提高脱除效率。目前, 超声波辅助盐渍海蜇脱铝鲜有报道, 而不同原料所采用的条件差异较大。因此, 本实验拟采用超声波与复合保鲜液浸泡脱铝法共同作用来提高盐渍海蜇的铝脱除率, 为消费者食用安全的海

收稿日期: 2017-11-01 修回日期: 2018-03-05

资助项目: 盐城市农业科技计划项目(BN2016129)

通信作者: 汪之和, E-mail: zhwang@shou.edu.cn

蛭产品和海蛭加工产业的健康发展提供理论指导。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

海蛭为三矾盐渍海蛭,盐城味中味食品有限公司提供。硝酸、醋酸(均为优级纯),购于国药集团化学试剂有限公司;丙酸钙(分析纯)、铝元素溶液标准物质(GSB 04-1713-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心),购于麦克林试剂有限公司。

1.2 实验仪器

ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪, Thermo iCAP Q; Mars6 Easyprep Plus微波消解仪,培安·CEM微波化学(中国)技术中心; SB-400DTY扫频超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;本实验上机所用水均为超纯水。

1.3 实验方法

不同脱铝液对海蛭品质的影响 选用浓度分别为0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、1%的复合保鲜液、醋酸、柠檬酸、草酸和乳酸进行浸泡脱铝,测定质构特性。

复合保鲜液最佳条件对脱铝效果的影响 在大量预实验后,根据盐渍海蛭脱铝后的品质^[6],选用复合保鲜液[V(醋酸):m(丙酸钙)=1:2]浸泡脱铝。准确称取样品20 g于250 mL烧杯中,在单因素实验[最佳单因素条件为料液比(X₁)1:7、浸泡时间(X₂)3 h、浸泡次数(X₃)4次]基础上按照响应面实验设计方案(表1)对复合保鲜液脱铝条件进行优化。根据实验结果,利用Design-Expert 8.0.6进行响应面分析,优化出效果最佳的复合保鲜液条件与影响最为显著的因素进行后续实验。

表1 复合保鲜液响应面实验因素与水平

Tab. 1 Factors and levels used in central composite design experiments for the optimization of compound fresh-keeping liquid

水平 level	因素 factor		
	X ₁ 料液比/(g/mL) solid-liquid ratio	X ₂ 浸泡时间/h time	X ₃ 浸泡次数 soak number
-1	1:5	2	3
0	1:7	3	4
1	1:9	4	5

1.4 超声波辅助对脱铝效果的影响

复合保鲜液浓度对脱铝效果的影响 前处理按料液比1:7(g/mL)、超声功率300 W、超声频率28 kHz,分别在浓度为0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%的条件下,超声脱除30 min;连续重复脱除3次,测定产品铝残留量。

超声功率对脱铝效果的影响 前处理按料液比1:7(g/mL)、超声频率28 kHz、复合保鲜液浓度0.6%,分别在超声功率为200、250、300、350、400 W的条件下,超声脱除30 min;后续操作同上处理。

超声频率对脱铝效果的影响 前处理按料液比1:7(g/mL)、超声功率300 W、复合保鲜液浓度0.6%,分别在超声频率为0、25、28、40、59 kHz的条件下,超声脱除30 min;后续操作同上处理。

超声时间对脱铝效果的影响 前处理按料液比1:7(g/mL)、超声功率300 W、超声频率28 kHz、复合保鲜液浓度0.6%,分别脱除10、20、30、40和50 min;后续操作同上处理。

超声波辅助脱铝响应面实验设计 在上述单因素实验的基础上,选择超声时间(A)、超声功率(B)、超声频率(C)、复合保鲜液浓度(D)为自变量,以铝残留量为响应值,根据Box-Behnken设计原理,采用四因素三水平响应面分析法进行实验设计,优化超声辅助脱铝工艺,因素与水平设计见表2。

表2 超声波辅助脱铝响应面实验因素及水平

Tab. 2 Factors and levels used in central composite design experiments for the optimization of ultrasonic-assisted removal of aluminum

水平 level	因素 factor			
	A 超声时 间/min ultrasonic time	B 超声功 率/W ultrasonic power	C 超声频 率/kHz ultrasonic frequency	D 复合保鲜液 浓度/% compound fresh liquid concentration
-1	20	200	25	0.6
0	30	250	28	0.7
1	40	300	40	0.8

1.5 铝含量测定

采用国标GB/T 23374—2009^[15]测定食品中铝的方法,略有改动,使用Thermo iCAP Q ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪进行铝测定。

2 结果

2.1 复合保鲜液的确

低铝海蜇产品的品质是衡量脱铝液可行性的重要指标。随脱铝液浓度增加, 海蜇硬度均逐渐降低(图1)。在相同浓度下, 不同脱铝液浸泡处理后其硬度大小依次为复合保鲜液>醋酸>柠檬酸>乳酸>草酸, 浓度为1%时, 上述次序海蜇硬度分别由原样的6 850.9 g降至4 683.6 g、4 340.6g、3 995.7 g、2 966.2 g、2 021.5 g, 分别降低了31.6%、36.6%、41.7%、56.7%、70.5%。

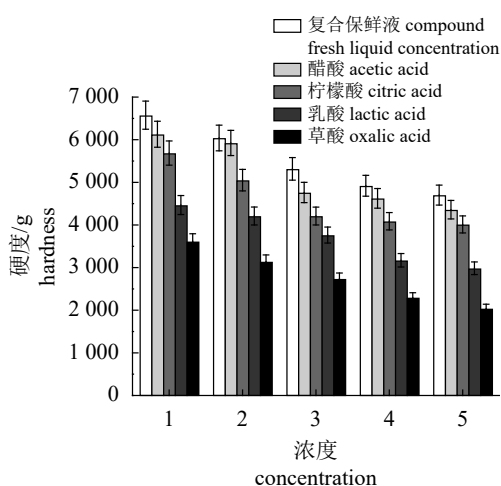


图1 不同脱铝液处理对海蜇硬度的影响

Fig. 1 Effect of different dealumination liquids on the hardness of jellyfish

1. 0.05%, 2. 0.1%, 3. 0.2%, 4. 0.5%, 5. 1.0%

2.2 复合保鲜液最优条件的确定

复合保鲜液条件响应面优化实验方案和结果及复合保鲜液条件回归方程各项的方差分析分别见表3和表4。

对实验数据(表3)进行二次响应面回归拟合分析, 可得到其二次多项式方程:

$$Y=320.57+5.90X_1-43.62X_2-25.03X_3-3.17X_1X_2-2.67X_1X_3+6.64X_2X_3+0.67X_1^2+2.71X_2^2+0.43X_3^2$$

由表4可知, 该回归模型 $P<0.01$ (差异极显著), 失拟项 $P>0.05$ (差异不显著), 模型的决定系数 $R^2=0.9807$, 说明模型拟合程度良好; 校正决定系数 $R_{adj}^2=0.9559$, 表明预测值与实际值之间具有高度相关性, 说明实验设计可靠, 可以用来预测各因素对铝残留量的影响。根据表4中各因素 P 值大小可知, 料液比、浸泡时间和浸泡次

表3 复合保鲜液条件响应面优化实验方案及结果

Tab. 3 Experimental design and results of response surface methodology for the optimization of compound fresh-keeping liquid

实验号 test no.	X_1	X_2	X_3	铝残留量/(mg/kg) aluminum residual
1	-1	0	1	131.03
2	-1	-1	0	164.77
3	1	1	0	99.68
4	0	0	0	135.92
5	0	0	0	129.82
6	1	-1	0	154.27
7	0	-1	-1	189.91
8	0	1	-1	126.41
9	-1	1	0	135.55
10	0	0	0	126.19
11	0	0	0	136.27
12	0	0	0	137.76
13	0	-1	1	132.99
14	1	0	1	103.94
15	-1	0	-1	157.98
16	1	0	-1	152.22
17	0	1	1	96.03

数对铝残留量影响均达到 $P<0.05$ 的显著水平, 且显著性大小为浸泡时间>浸泡次数>料液比, 说明浸泡时间影响最大。

由Design-Expert 8.0.6软件对回归模型进行数学分析, 获得复合保鲜液最佳脱铝条件: 二者试剂比1:2、料液比1:7(g/mL)、浸泡时间4 h、浸泡次数3次, 可使盐渍海蜇铝残留量由845.6 mg/kg降低至127.0 mg/kg, 脱铝率达85.0%, 工艺时间12 h。

2.3 超声波辅助脱铝实验结果

超声波辅助脱铝工艺单因素实验 铝残留量是盐渍海蜇脱铝工艺中最重要的指标, 随复合保鲜液浓度增加, 铝残留量呈先减少后趋于平稳的趋势(图2-a)。当复合保鲜液浓度为0.5%~0.7%时, 铝残留量从159.9 mg/kg降至124.1 mg/kg, 脱铝率由81.1%增加到85.3%, 能一定程度降低铝残留且有显著性变化($P<0.05$); 浓度大于0.7%时, 铝残留量基本趋于平稳($P>0.05$); 浓度为

表 4 复合保鲜液条件回归方程各项的方差分析

Tab. 4 Analysis of variance of all terms in regression equation for the optimization of compound fresh-keeping liquid

方差来源 source	平方和 sum of squares	自由度 df	均方 mean squares	F值 F value	P值 P value	显著性 significance
模型 model	8 848.37	9	983.15	39.58	<0.000 1	**
X ₁	784.54	1	784.54	31.58	0.000 8	**
X ₂	4 244.57	1	4 244.57	170.87	<0.000 1	**
X ₃	3 302.00	1	3 302.00	132.92	<0.000 1	**
X ₁ X ₂	160.95	1	160.95	6.48	0.038 4	*
X ₁ X ₃	113.74	1	113.74	4.58	0.069 7	
X ₂ X ₃	176.09	1	176.09	7.09	0.032 4	*
X ₁ ²	29.93	1	29.93	1.20	0.308 7	
X ₂ ²	30.89	1	30.89	1.24	0.301 6	
X ₃ ²	0.79	1	0.79	0.032	0.863 1	
残差 residual error	173.89	7	24.84			
失拟项 lack of fit	75.71	3	25.24	1.03	0.469 4	不显著 not significant
纯误差 pure error	98.18	4	24.55			
总和 total	9 022.26	16				

注: ** 差异极显著(P<0.01); * 差异显著(P<0.05), 下同

Notes: **. the difference is very significant (P<0.01); *. significant difference (P<0.05), the same below

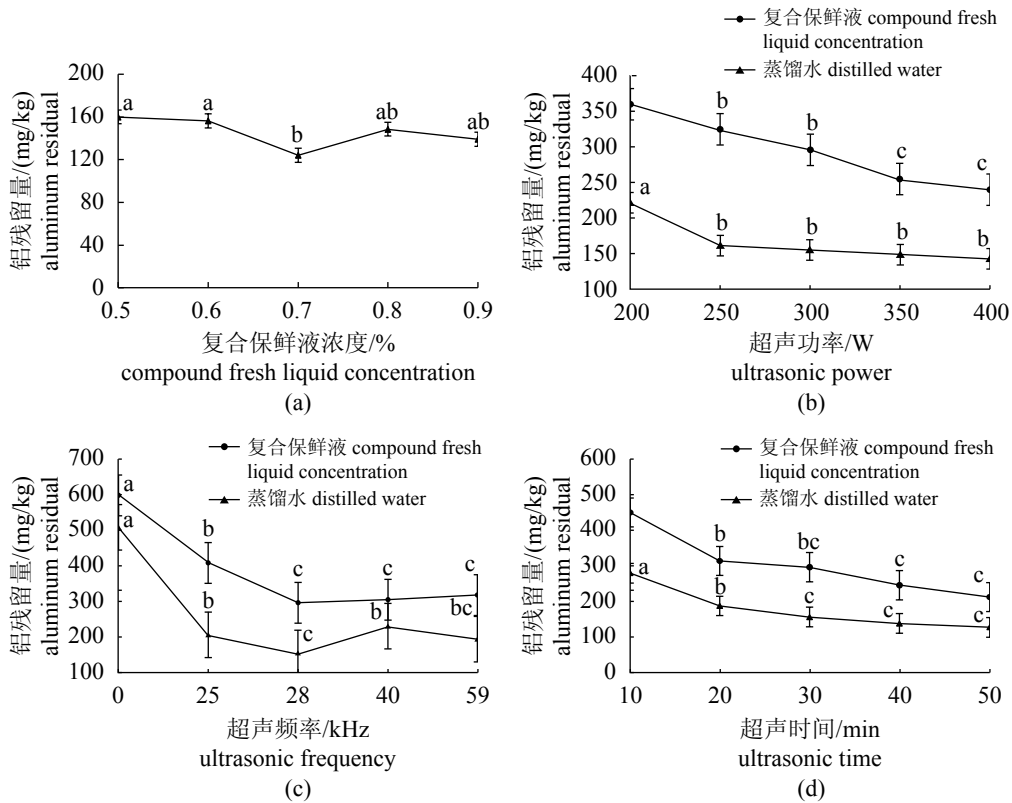


图 2 单因素实验结果

图中不同字母表示差异显著(P<0.05)

Fig. 2 Results of single factor experiments

There are significant differences in different letters in the graph (P<0.05)

0.7%时, 铝残留量最低, 为124.1 mg/kg, 脱铝率最高为85.3%。

随超声功率增加, 盐渍海蜇中的铝残留量先减少后趋于稳定(图2-b), 复合保鲜液组超声功率250 W为最适功率, 其铝残留量为161.8 mg/kg, 脱铝率达80.9%。当超声功率为200~250 W时, 两实验组铝残留量降低趋势均显著($P<0.05$), 复合保鲜液组脱铝率由73.7%提高至80.9%; 蒸馏水组脱铝率由57.4%提高至61.6%; 超声功率在250~400 W的过程中, 铝残留量相当, 复合保鲜液组无显著变化($P>0.05$), 脱铝率基本稳定于82%, 蒸馏水组最高脱铝率达71.6%。盐渍海蜇中的铝残留量在超声频率的作用下, 呈先下降后上升的趋势(图2-c)。相同处理条件下, 未经超声辅助时, 复合保鲜液组与蒸馏水组的铝残留量分别为509.7 mg/kg、599.7 mg/kg, 超声处理后分别低于240 mg/kg、410 mg/kg, 超声作用有效地降低了盐渍海蜇中的铝残留量; 在超声条件下, 当超声频率小于28 kHz时, 两实验组铝残留量均明显下降, 当超声频率大于28 kHz, 铝残留量呈上升趋势, 最终趋于相对平稳, 无显著变化($P>0.05$)。因此当超声频率为28 kHz时, 铝残留量最低, 且复合保鲜液组明显优于蒸馏水组。

随着超声时间的延长, 盐渍海蜇中的铝残留量呈先减少后稳定的趋势(图2-d)。超声时间小于30 min时, 随着超声时间的增加, 复合保鲜液组与蒸馏水组铝残留量均下降较显著, 分别由279.7 mg/kg、449.8 mg/kg降低到187.7 mg/kg、313.6 mg/kg, 呈显著性差异($P<0.05$); 当超声时间超过30 min, 铝残留量分别由138.3 mg/kg、245.6 mg/kg降至127.5 mg/kg、212.6 mg/kg, 逐步趋于平稳, 无显著变化($P>0.05$); 在超声处理30 min时最为合适, 两实验组铝残留量分别为156.2 mg/kg、296.2 mg/kg, 脱铝率分别达到81.5%、65.0%。

超声波辅助脱铝工艺响应面优化实验
超声波辅助脱铝工艺设计方案与结果见表5。

对实验数据(表5)进行二次响应面回归拟合分析, 可得到其二次多项式方程:

$$Y=142.79-29.43A-25.31B+4.52C-17.05AB-0.18AC+3.78AD-22.81BC+16.45BD+0.68CD+31.95A^2+23.17B^2+15.80C^2-4.68D^2$$

超声波辅助脱铝回归模型 $P<0.01$, 失拟项 $P>0.05$, 模型的决定系数 $R^2=0.9217$, 说明模型

表5 超声波辅助脱铝Box-Behnken设计方案与结果

Tab. 5 Box-Behnken design with experimental values of ultrasonic-assisted removal of aluminum

实验号 test no.	A	B	C	D	铝残留量/ (mg/kg) aluminum residual
1	0	0	1	-1	172.41
2	0	1	1	0	127.53
3	1	0	1	0	167.38
4	1	0	0	-1	139.24
5	0	1	0	-1	136.50
6	1	-1	0	0	211.91
7	1	0	-1	0	155.34
8	0	0	0	0	133.38
9	-1	0	0	-1	216.12
10	0	0	0	0	168.94
11	0	0	0	0	150.37
12	0	0	0	0	139.99
13	0	-1	0	-1	183.35
14	0	0	0	0	136.16
15	0	0	1	1	158.94
16	-1	1	0	0	230.85
17	0	1	-1	0	170.51
18	0	0	-1	1	133.03
19	-1	0	1	0	227.38
20	0	-1	0	1	161.55
21	0	-1	1	0	225.97
22	1	1	0	0	150.79
23	0	0	-1	-1	165.07
24	-1	0	-1	0	217.01
25	0	-1	-1	0	184.34
26	-1	-1	0	0	223.79
27	0	1	0	1	180.52
28	-1	0	0	1	189.93
29	1	0	0	1	128.15

拟合程度良好。校正决定系数 $R_{adj}^2=0.8433$, 表明预测值与实际值之间具有高度相关性。综上所述说明实验设计可靠, 可以用来预测各因素对铝残留量的影响。根据表6中各因素 P 值的大小可

表 6 超声波辅助脱铝回归方程各项的方差分析

Tab. 6 Analysis of variance of all terms in regression equation for the optimization of ultrasonic-assisted removal of aluminum

方差来源 source	平方和 sum of squares	自由度 df	均方 mean squares	F值 F value	P值 P value	显著性 significance
模型 model	29 007.96	14	2 072.00	11.77	<0.000 1	**
A	7 490.97	1	7 490.97	42.54	<0.000 1	**
B	5 540.45	1	5 540.45	31.46	<0.000 1	**
C	245.61	1	245.61	1.39	0.257 3	
D	197.14	1	197.14	1.12	0.308 0	
AB	1 162.64	1	1 162.64	6.60	0.022 3	*
AC	0.16	1	0.16	8.82×10^{-3}	0.976 7	
AD	57.00	1	57.00	0.32	0.578 4	
BC	2 580.48	1	2 580.48	14.65	0.001 8	**
BD	1 082.81	1	1 082.81	6.15	0.026 5	*
CD	2.32	1	2.32	0.013	0.910 3	
A ²	6 621.36	1	6 621.36	37.60	<0.000 1	**
B ²	3 480.89	1	3 480.89	19.77	0.000 6	**
C ²	555.46	1	555.46	3.15	0.097 5	
D ²	142.35	1	142.35	0.81	0.383 8	
残差 residual error	2 465.53	14	176.11			
失拟项 lack of fit	1 628.22	10	162.82	0.78	0.661 1	不显著
纯误差 pure error	837.31	4	209.33			not significant
总和 total	31 473.49	28				

知, 超声时间、超声功率对铝残留量影响均达到 $P < 0.05$ 的显著水平, 且显著性大小为 $A > B > C > D$; 一次项A、B、二次项 A^2 、 B^2 和交互项BC对铝残留影响极显著, 交互项AB、BD对铝残留影响显著, 其他因素的影响不显著。

响应面交互作用分析 为进一步研究各因素交互作用及确定最优点, 利用Design-Expert 8.0.6软件绘制响应面和等高线分析图。响应曲面图可以直观地反映各因素对铝残留量的影响, 曲线越陡峭, 说明该因素影响越大; 等高线的形状可以反映出各因素间交互作用的强弱, 如果等高线为鞍型或椭圆形, 则表示二者交互作用显著; 如果等高线为圆形, 则表示二者交互作用不显著^[16]。交互作用项超声时间和超声功率、超声功率和超声频率、超声功率和复合保鲜液浓度的等高线图均为椭圆形(图3), 说明3组

交互作用项的交互作用均显著, 但超声功率和超声频率的交互作用与其他2组相比更加明显, 这与表6方差分析中回归模型系数显著性检验结果一致。

由分析可得超声波辅助脱铝的最佳工艺: 超声时间35.06 min、超声功率272.61 W、超声频率28 kHz、复合保鲜液浓度0.68%, 可使盐渍海蜇铝残留量由845.6 mg/kg降至124.46 mg/kg, 脱铝率达到85.3%, 工艺时间1.75 h; 为验证回归模型的有效性、最佳工艺参数和实际操作过程中的可行性, 将优化工艺参数调整为超声时间35 min、超声功率272 W、超声频率28 kHz、复合保鲜液浓度0.7%, 对模型进行验证实验, 其脱铝率为82.1%, 略低于耗时较长(12 h)的复合保鲜液法(脱铝率85.0%), 与预测值相差3.2%, 说明模型能很好地模拟和预测盐渍海蜇的脱铝率。

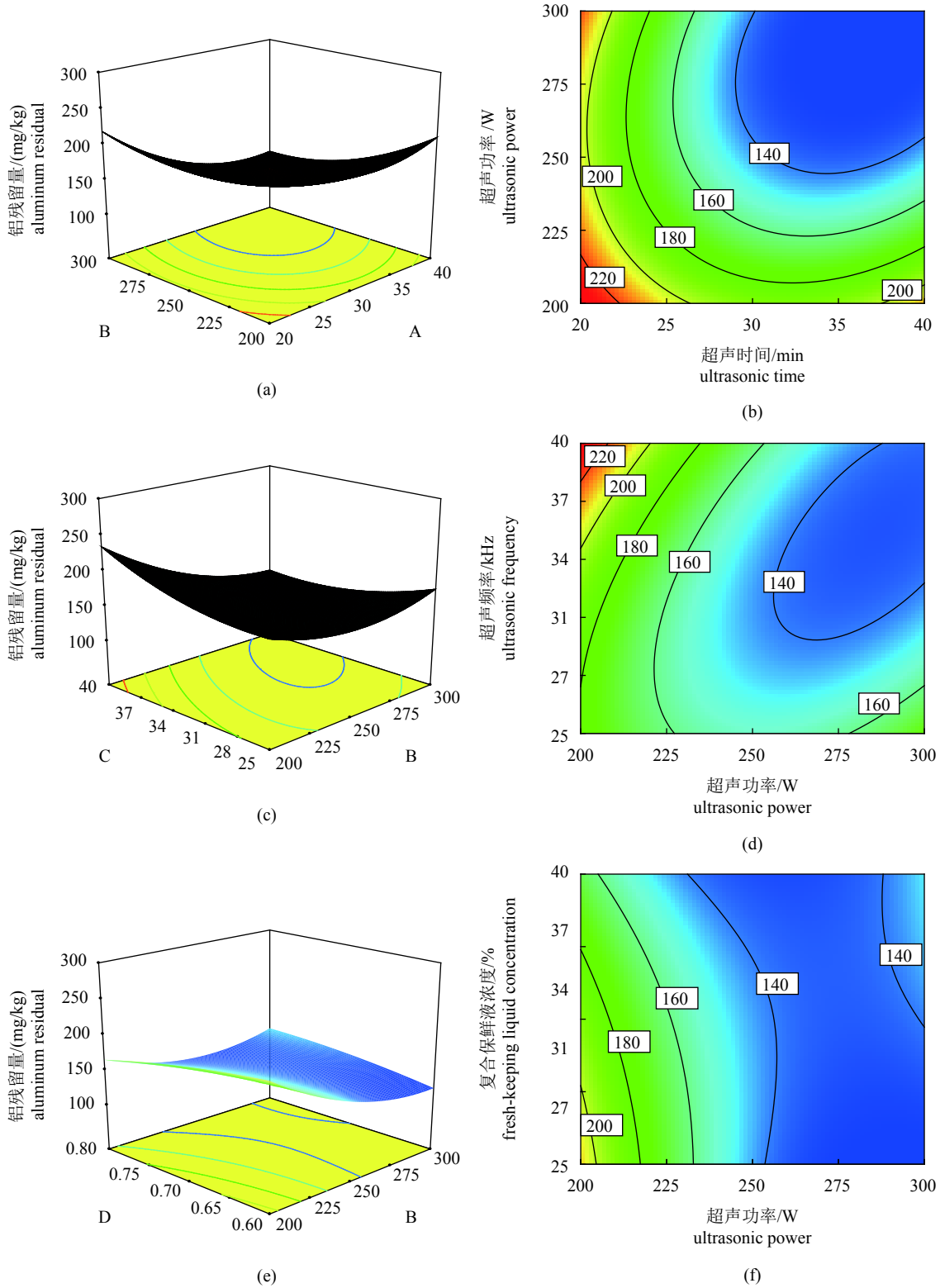


图 3 各因素交互作用的响应曲面和等高线图

等高线图为响应曲面底部放大图

Fig. 3 Response surface and contour plots showing the effects of different extraction parameters on the yield of pectic polysaccharide

Contour plots for the bottom of the response surface zoom

3 讨论

3.1 不同脱铝液对海蜇品质的影响

低铝海蜇产品的品质是衡量脱铝液可行性的重要指标。结果显示,酸浓度越大,质构品质越差,最终趋于稳定。因脱盐过程中蛋白质框架上盐分的流失与水分增加的联合作用会引起样品结构改变,从而导致样品营养流失、质地变软、组织膨胀、品质下降^[17-18]。酸性条件下,丙酸钙将产生游离丙酸和钙离子,钙离子不仅可在盐渍海蜇脱铝过程中保持离子平衡、防止组织溶胀,保持其酥脆适口、有韧性的特点,还可增加钙源;游离丙酸可抑菌,起到防腐防腐的保鲜作用^[19]。

3.2 复合保鲜液浓度对脱铝工艺的影响

复合保鲜液是影响盐渍海蜇脱铝的主要因素,结果显示,随着浓度的增加,铝残留量先减少后逐步稳定。赵玉庭等^[8]、郭睿等^[20]在对盐渍海蜇酸法脱铝过程中发现相同现象。有研究显示,明矾脱水后铝离子形成 $Al(OH)_3$,在中性或弱碱环境下无法从海蜇中析出,在弱酸浸泡下, H^+ 进入海蜇体内,使 $Al(OH)_3$ 重新转变成铝离子,由海蜇体内析出^[8],当铝离子析出达到平衡时,随酸浓度增加,铝残留量保持稳定,高浓度酸浸泡会使海蜇韧性变差,不利于海蜇的口感,故选择合适的复合保鲜液浓度将为海蜇加工工业的应用奠定基础。

3.3 超声功率对脱铝工艺的影响

超声功率是盐渍海蜇脱铝过程中的关键因素之一,随着超声功率的增大,铝残留量呈先上升后稳定的趋势,这与周青等^[21]在研究超声功率对坛紫菜(*Prophyra haitanensis*)中重金属的脱除变化规律相一致。可能是一方面随着超声功率的增加,超声作用增强,易形成空化泡且运动强烈^[22],使海蜇组织细胞膜的通透性与传质速率增加^[23],便于铝从海蜇体内溶出^[24];另一方面当超声功率增大至空化效应饱和后,会形成音障,产生的空泡会通过反射减少能量的传递,使超声作用减弱,不利于盐渍海蜇中铝的溶出^[25]。

3.4 超声频率对脱铝工艺的影响

超声频率是盐渍海蜇脱铝过程中的又一关键因素,超声脱除与空化效应有关,空化阈值随频率升高而增大,低频超声更接近空化阈

值,发生空化,从而铝残留量明显降低^[26];但超声频率太高,会造成声波膨胀时间和压缩时间均缩短,使能产生效应的空化泡不易生成,或形成后来不及发生崩溃,大大削弱了空化效应,也降低了传质的强化作用^[22],从而减少盐渍海蜇中铝的溶出,这与吴晓霞等^[27]在研究超声频率对白萝卜渗透脱水影响的效果相似。

3.5 超声时间对脱铝工艺的影响

超声时间是盐渍海蜇脱铝过程中影响最重要的因素,超声脱铝过程中会涉及到两个步骤:首先为物料在溶液中浸泡,溶胀和水化的过程;其次为物料中的目标成分通过扩散和渗透作用的传质过程^[28]。因此,在超声作用下,随着超声时间的延长,复合保鲜液能够更充分地渗入盐渍海蜇,使包括毒性较大而又不易溶于水的无机态 $Al(OH)_3$ 在内的铝溶出^[6],从而在一定的范围内铝残留量随时间延长而减少;然而超声时间过长时,铝残留趋于稳定,可能是因为这部分残留的铝与海蜇中的多糖或多肽形成稳定的金属螯合物,不易溶出。

3.6 响应面优化结果分析

通过响应面法对盐渍海蜇脱铝工艺进行优化,得到了脱铝的最佳工艺条件,超声时间35 min、超声功率272 W、超声频率28 kHz、复合保鲜液浓度0.7%,在此条件下复合保鲜液组与蒸馏水组脱铝率最优,分别为82.1%、73.5%。与单因素实验和正交实验相比,采用响应面法优化制备工艺,实现了对各因素间的相互作用的考察,利用二次回归方程拟合多个因素与响应值间的函数关系,解决多变量优化问题,快速而准确地确定多因素优化的最佳条件。本实验的脱铝率较张琳娜等^[29]采用正交实验优化(75.9%)有较大的提高,因此超声波辅助复合保鲜液脱铝的效果更佳。

此外,利用超声波辅助复合保鲜液法脱除盐渍海蜇铝与单纯复合保鲜液法相比具有较大的优势。传统水浸泡法脱除盐渍海蜇中的铝12 h,铝残留量可平均降至422.9 mg/kg,脱铝率达到50.0%;复合保鲜液处理12 h,铝残留量可平均降至127.0 mg/kg,脱铝率达到85.0%;而超声波辅助脱铝法处理1.75 h,铝残留量便降低至124.46 mg/kg,脱铝率达到82.1%;与复合保鲜液处理组相比,脱铝率基本保持不变,但工艺时

间约缩短到原来的1/7。研究表明, 超声波辅助脱铝法是一种高效省时的盐渍海蜇脱铝法。

参考文献:

- [1] 洪惠馨. 水母和海蜇[J]. *生物学通报*, 2002, 37(2): 13-16.
Hong H X. Medusa and jellyfish[J]. *Bulletin of Biology*, 2002, 37(2): 13-16(in Chinese).
- [2] Zhuang Y L, Sun L P, Zhao X, *et al.* Investigation of gelatin polypeptides of jellyfish (*Rhopilema esculentum*) for their antioxidant activity *in vitro*[J]. *Food Technology and Biotechnology*, 2010, 48(2): 222-228.
- [3] 李学渊, 陈建文, 张凤梅, 等. 成品海蜇的铝残留问题与解决思路[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1247-1251.
Li X Y, Chen J W, Zhang F M, *et al.* Problems and solving thoughts of aluminum residue in finished jellyfish[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(3): 1247-1251(in Chinese).
- [4] Hsieh Y H P, Leong F M, Rudloe J. Jellyfish as food[M]//Purcell J E, Graham W M, Dumont H J. *Jellyfish Blooms: Ecological and Societal Importance*. Dordrecht: Springer, 2001: 11-17.
- [5] Hsieh Y H P, Rudloe J. Potential of utilizing jellyfish as food in Western countries[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1994, 5(7): 225-229.
- [6] 刘洋, 赵玲, 刘淇, 等. 盐渍海蜇加工过程中铝的变化规律研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 2042-2045.
Liu Y, Zhao L, Liu Q, *et al.* Aluminum change regularity in the salted jellyfish processing[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(5): 2042-2045(in Chinese).
- [7] 李颖畅, 包桂林, 吕艳芳. 海蜇制品中铝的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(4): 1105-1110.
Li Y C, Bao G L, Lv Y F. Research progress of aluminum in jellyfish products[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(4): 1105-1110(in Chinese).
- [8] 赵玉庭, 李佳蕙, 靳洋, 等. 盐渍海蜇脱铝研究及安全食用建议[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(10): 4003-4010.
Zhao Y T, Li J H, Jin Y, *et al.* Research of salted jellyfish products dealumination and safety guidelines[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2015, 6(10): 4003-4010(in Chinese).
- [9] 李青, 刘思洁, 方赤光. 食品中铝含量及其危害研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 14-19.
Li Q, Liu S J, Fang C G. Research progress on the content and harm of aluminum in food[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(1): 14-19(in Chinese).
- [10] 曹云. 铝对人体健康影响及面制食品中铝添加量和测定的研究进展[J]. *河南预防医学杂志*, 2015, 26(5): 353-357.
Cao Y. Influence of aluminum on human health and research progress of aluminum addition and determination in flour products[J]. *Henan Journal of Preventive Medicine*, 2015, 26(5): 353-357(in Chinese).
- [11] 刘鸿. 含铝食品及食品添加剂对人体的影响[J]. *现代食品*, 2016, 10(19): 27-29.
Liu H. Containing aluminum food and food additives[J]. *Modern Food*, 2016, 10(19): 27-29(in Chinese).
- [12] Ebringerová A, Hromádková Z. An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides[J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2010, 8(2): 243-257.
- [13] 陈晨, 胡文忠, 田冲源, 等. 超声辅助提取香蕉皮多酚工艺优化及其抗氧化性的分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 12-17.
Chen C, Hu W Z, Tian P Y, *et al.* Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from banana peel and their antioxidant capacity[J]. *Food Science*, 2014, 35(2): 12-17(in Chinese).
- [14] Cárcel J A, García-Pérez J V, Benedito J, *et al.* Food process innovation through new technologies: use of ultrasound[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110(2): 200-207.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23374-2009 食品中铝的测定电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB/T 23374-2009 Determination of aluminium in foods-Inductively coupled plasma mass spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
- [16] 李侠, 邹基豪, 王大为. 响应面法优化超声波-酶法提取绿豆皮黄酮类化合物工艺[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 206-212.

- Li X, Zou J H, Wang D W. Optimization of ultrasonic-assisted enzymatic extraction of flavonoids from mung bean coat[J]. *Food Science*, 2017, 38(8): 206-212(in Chinese).
- [17] Andrés A, Rodríguez-Barona S, Barat J M. Analysis of some cod-desalting process variables[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 70(1): 67-72.
- [18] 竹文礼, 张懋, 周祥, 等. 不同脱盐方式对海芦笋干制品品质的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2008, 27(6): 39-43.
- Zhu W L, Zhang M, Zhou X, *et al.* Effect of different desalting methods on the quality changes of dehydrated *Salicornia bigelovii* Torr[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2008, 27(6): 39-43(in Chinese).
- [19] 苗建银, 曾祥震, 陈艳辉, 等. 牡蛎壳源丙酸钙对罗非鱼肉防腐保鲜作用研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(18): 311-313, 317.
- Miao J Y, Zeng X Z, Chen Y H, *et al.* Study on the fresh-keeping effects of calcium propionate (from Oyster shells) on tilapia meat[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(18): 311-313, 317(in Chinese).
- [20] 郭睿, 郑明静, 林瑜, 等. 盐渍海蜇脱铝工艺的优化及其对海蜇品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(5): 273-276.
- Guo R, Zheng M J, Lin Y, *et al.* Optimization of extraction technology of reducing the concentration of aluminum in salted jellyfish and effects on its quality[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(5): 273-276(in Chinese).
- [21] 周青, 林洪, 付晓婷, 等. 响应面法优化坛紫菜中镉的脱除工艺及其营养品质变化[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(14): 174-180.
- Zhou Q, Lin H, Fu X T, *et al.* Optimization of cadmium removing from *Pyropia haitanensis* and its change of nutritional quality by response surface methodology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(14): 174-180(in Chinese).
- [22] 伍璇, 张媛, 刘玉德, 等. 各因素对超声辅助提取茶多酚的影响综述[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(24): 401-403.
- Wu X, Zhang Y, Liu Y D, *et al.* Influence factors of ultrasonic-assisted extraction process of tea polyphenols[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(24): 401-403(in Chinese).
- [23] 黄旭辉, 张龙涛, 黄莹, 等. 超声波处理对海蜇水发过程脱盐矾的影响[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2015, 44(4): 419-423.
- Huang X H, Zhang L T, Huang Y, *et al.* Effect of ultrasonic on desalination and dealumination in jellyfish re-hydration[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2015, 44(4): 419-423(in Chinese).
- [24] Jayasooriya S D, Bhandari B R, Torley P, *et al.* Effect of high power ultrasound waves on properties of meat: a review[J]. *International Journal of Food Properties*, 2004, 7(2): 301-319.
- [25] 肖枫, 朱文学. 响应面法优化超声辅助热水提取黄河鲤鱼鱼鳞明胶工艺[J]. *食品科学*, 2013, 34(22): 101-105.
- Xiao F, Zhu W X. Optimization of ultrasonic-assisted hot water extraction of gelatin from Yellow River *Cyprinus carpio haematopterus* scale[J]. *Food Science*, 2013, 34(22): 101-105(in Chinese).
- [26] 郭云霞. 银杏茶中银杏酸脱除工艺研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- Guo Y X. Research on the removal of ginkgoic acid from ginkgo tea[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2012 (in Chinese).
- [27] 吴晓霞, 张华余, 张卫红, 等. 超声场强化白萝卜渗透脱水研究[J]. *食品科技*, 2013, 38(5): 112-116.
- Wu X X, Zhang H Y, Zhang W H, *et al.* The osmotic dehydration of white radish enhanced by ultrasound field[J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(5): 112-116(in Chinese).
- [28] Vinatoru M. Ultrasonically assisted extraction (UAE) of natural products some guidelines for good practice and reporting[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 25: 94-95.
- [29] 张琳娜, 农绍庄, 丁月, 等. 复合磷酸盐浸泡处理对盐渍海蜇品质的影响[J]. *食品工业*, 2015, 36(3): 125-128.
- Zhang L N, Nong S Z, Ding Y, *et al.* Effect of polyphosphates treatment on the quality of salted jelly fish[J]. *The Food Industry*, 2015, 36(3): 125-128(in Chinese).

Techniques of salted jellyfish dealumination by optimized ultrasonic-assisted methodology

WANG Dihua^{1,2}, WANG Zhihe^{1,2*}, SHI Wenzheng^{1,2}, QI Ziyuan¹, ZHANG Hua^{1,2}, CHEN Jingwen¹

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic Product Processing & Preservation,

Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to study the technological conditions of salted jellyfish dealumination by ultrasonic-assisted method, residual aluminum content is detected by ICP-MS through experiment with salted jellyfish as raw material. First, a study is made of the impact of multiple preservative solution concentration, ultrasonic power, ultrasonic frequency and ultrasonic time on the dealumination effect of salted jellyfish by single factor experiment. And then, based on analyzing Box-Behnken central composite design and Response Surface, an optimization is made of multiple preservative solution dealuminating process as well as ultrasonic-assisted dealuminating technology respectively. The experimental results show that the optimizing conditions without ultrasonic assisted treatment go as follows: raw material-to-water ratio is 1 : 7 (g/mL); soaking time, 4 h ; water changing number, 3 times and the jellyfish lowest residual aluminum content (wet base) is 126.4 mg/kg. Thus it can be seen that the soaking time has the most significant effect upon salted jellyfish dealumination; the factors affecting salted jellyfish dealumination by ultrasonic assisted treatment are: ultrasonic time > ultrasonic power > ultrasonic frequency > multiple preservative solution concentration. Among them, the optimum ultrasonic conditions are: ultrasonic frequency is 28 kHz, ultrasonic power 272.61 W, concentration(V [acetic acid] : m [calcium propionate]=1 : 2), 0.68% and ultrasonic time 35.06 min. Thus, the jellyfish aluminum residue(wet base) can be reduced to 124.46 mg/kg, and the maximum removal rate of aluminum can be up to 85.3%. Actual dealumination obtained from the validation test is 82.1%. Compared with the theoretical prediction values, the relative error rate from the experimental results is 3.2%. This study also indicates that the removal rate of aluminum is stable with hours reduced from 12 to 1.75 and process efficiency improved by 6.9 times. Therefore, application of ultrasonic technology to jellyfish industry will provide theoretical references for highly-efficient development of low aluminum salted jellyfish products.

Key words: jellyfish; salted; ultrasonic method; dealumination; response surface method

Corresponding author: WANG Zhihe. E-mail: zhwang@shou.edu.cn

Funding projects: Yancheng Agricultural Science and Technology Project (BN2016129)