

# 赤道鱿鱼 (*Dosidicus gigas*) 超声辅助法脱酸

黄玲, 王浩天, 李新怡, 杨敏, 邓尚贵, 袁鹏翔\*

(浙江海洋大学食品与药学学院, 浙江舟山 316022)

**摘要:** 该文研究了安全可靠、节能高效、可标准化、可量化的赤道鱿鱼酸涩味的最佳脱酸方法。赤道鱿鱼的特异性酸味严重影响其肉质口感, 为充分发掘赤道鱿鱼的食用价值, 采用六偏磷酸钠、碳酸钠、焦磷酸钠和柠檬酸钠 4 种钠盐试剂混合液在超声波辅助条件下对赤道鱿鱼进行了脱酸处理。基于代谢组学技术, 以有机酸含量、总酸度、有效酸度、挥发酸和羧基官能团等指标对脱酸效果进行评价。实验结果显示有机酸及其衍生物类的质量分数由 16.00% 下降至 9.78%。总酸度、有效酸度和挥发酸含量分别由 15.80、3.55 和 12.20 mol/L 下降至 8.47、0.63 和 7.84 mol/L。乳酸、柠檬酸和琥珀酸的质量浓度为 8.46、1.65 和 1.45 mg/mL, 处理后分别下降至 1.13、0.31 和 0.00 mg/mL。pH 值由 6.23 升高至 8.29。巯基含量由 22.50  $\mu\text{mol/L}$  上升为 31.07  $\mu\text{mol/L}$ , 而后下降至 23.57  $\mu\text{mol/L}$ 。色度更加白亮, 硬度、粘弹性和咀嚼性都有一定程度的降低。挥发性盐基氮含量增高到 23.94 mg/100 g, 处于鲜状态。以上结果表明 4 种钠盐试剂混合脱酸效果显著, 该实验为标准化、量化酸味感受提供了可参考的理论数据。

**关键词:** 有机酸; 质构; 非靶向代谢组学; 红外光谱; 茎柔鱼

文章编号: 1673-9078(2025)01-182-189

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1526

## Ultrasound-assisted Deacidification of Humboldt Squid (*Dosidicus gigas*)

HUANG Ling, WANG Haotian, LI Xinyi, YANG Min, DENG Shanggui, YUAN Pengxiang\*

(College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:** An optimal method for removing the acerbic taste of Humboldt squid (*Dosidicus gigas*) that will be safe, reliable, energy-minimizing, standardizable, and quantifiable was developed. The specific acerbic taste of Humboldt squid exerts a serious adverse impact on its texture and flavor. To comprehensively assess the nutritional content of Humboldt squid, a mixture of four sodium salt reagents (sodium hexametaphosphate, sodium carbonate, sodium pyrophosphate, and sodium citrate) was used for performing deacidification treatment of the squid under ultrasound-assisted conditions. Using metabolomics technology, the deacidification effect was evaluated through indicators such as organic acid content, total acidity, effective acidity, volatile acids, and carboxyl functional groups. The treatment reduced the mass fraction of organic acids and their derivatives from 16.00% to 9.78%. Total acidity, effective acidity, and volatile acid content decreased from 15.80, 3.55, and 12.20 mol/L to 8.47, 0.63, and 7.84 mol/L, respectively. The mass concentrations of lactic acid, citric acid, and succinic acid decreased from 8.46, 1.65, and 1.45 mg/mL to 1.13, 0.31, and 0.00 mg/mL, respectively. The pH value increased from 6.23 to 8.29. Sulfhydryl group content increased from 22.50  $\mu\text{mol/L}$  to 31.07  $\mu\text{mol/L}$ , then decreased to 23.57  $\mu\text{mol/L}$ .

引文格式:

黄玲,王浩天,李新怡,等.赤道鱿鱼 (*Dosidicus gigas*) 超声辅助法脱酸[J].现代食品科技,2025,41(1):182-189.

HUANG Ling, WANG Haotian, LI Xinyi, et al. Ultrasound-assisted deacidification of humboldt squid (*Dosidicus gigas*) [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 182-189.

收稿日期: 2023-12-20

基金项目: 浙江省自然科学基金青年科学基金项目 (LQ22C200014); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (32302203)

作者简介: 黄玲 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工, E-mail: huangling199801@163.com

通讯作者: 袁鹏翔 (1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工, E-mail: xiangzi661822@163.com

The color of squid became whiter and brighter, while reducing hardness, viscoelasticity, and chewiness to a certain extent. Although total volatile basic nitrogen content increased to 23.94 mg/100 g, the freshness of the squid was maintained. These findings indicate that the mixture of four sodium salt reagents exerts a significant deacidification effect. This study provides theoretical data for the quantification and standardization of acerbic taste perception.

**Key words:** organic acids; texture; non-targeted metabolomics; infrared spectroscopy; *Dosidicus gigas*

有机酸、奥品、短肽及游离氨基酸等物质是导致赤道鱿鱼 (*Dosidicus gigas*) 呈现酸味的重要原因<sup>[1]</sup>。现有的脱酸技术中,主要有化学碱炼及混合油碱炼<sup>[2]</sup>、萃取脱酸<sup>[3]</sup>、吸附脱酸<sup>[4]</sup>、电渗透膜分离脱酸<sup>[5]</sup>和酶法脱酸<sup>[6]</sup>等,化学碱炼、混合油碱炼法脱酸使用磷脂含量、过氧化值、酸值、不饱和脂肪酸含量、酸类物质含量及挥发性成分中的醛类、酮类物质含量为脱酸效果的评价指标;溶剂萃取法脱酸以磷脂含量、游离脂肪酸含量、二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的含量为脱酸效果客观指标;吸附法脱酸比较了油脂的生物活性、抗氧化能力和杨华稳定性等标准化指标;电渗透和膜分离法脱酸以乳酸的脱酸率和脱盐率为脱酸成效的可量化指标;酶法脱酸以游离脂肪酸含量为主要脱酸效果理化指标<sup>[7]</sup>。

目前已有的赤道鱿鱼脱酸方式主要为调味品腌制<sup>[8]</sup>、柠檬酸钠浸泡<sup>[9]</sup>、超声波振荡<sup>[10]</sup>、六偏磷酸钠浸泡<sup>[11]</sup>和酒石酸钠浸泡<sup>[12]</sup>等方法,脱酸效果的评价主要依赖于检测人员的感官品评,指标主观差异性较大,缺乏理化指标。此外,调味品腌制脱酸法<sup>[8]</sup>存在微生物大量繁殖、亚硝酸盐类物质含量过高的问题;柠檬酸钠<sup>[9]</sup>、六偏磷酸钠<sup>[11]</sup>、酒石酸钠<sup>[12]</sup>浸泡脱酸工艺中还存在试剂浸泡耗时较长、脱酸使用的试剂种类繁多、脱酸试剂成本较高、脱酸过程中的工艺繁琐;超声波振荡脱酸法<sup>[10]</sup>脱酸试剂成本高、非绿色安全等问题。

综上所述,目前关于鱿鱼脱酸的研究各有不足,有待优化;评价指标多依赖于侧面因素和主观体验如:感官品评<sup>[9]</sup>、质构<sup>[10]</sup>、pH值<sup>[12]</sup>等,缺乏与酸味物质相关的直接量化理化指标,客观性不足。因此,本文在已有的研究基础上进一步优化脱酸工艺,采用复合脱酸剂六偏磷酸钠 0.02 g/mL,碳酸钠 0.02 g/mL,焦磷酸钠 0.015 g/mL,柠檬酸钠 0.012 5 g/mL。以更低的脱酸试剂结合超声波进行处理,既降低化学试剂残留危害也减少生产成本,基于超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)技术的非靶向代谢组学,评估4种钠盐混合试剂在超声波辅助条件下对赤道鱿鱼体内酸味的脱酸效果,以酸味相关代

谢产物的含量、总酸度、有效酸度、pH值等为量化指标。这项研究的结果可以为赤道鱿鱼等头足类海洋食品脱酸工艺提供可参考量化、客观性数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

赤道鱿鱼 (*Dosidicus gigas*),购自浙江兴业集团有限公司,保存于-80℃冰箱中。

溴化钾,纯度为光谱纯,购自沙维叶公司;六偏磷酸钠、碳酸钠、焦磷酸钠、柠檬酸钠(纯度均为分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;总硫含量检测试剂盒,北京 Solarbio 公司。

### 1.2 仪器与设备

UV-2600 紫外可见分光光度计,日本岛津公司; TENSOR II 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱有限公司; Agilent1220 Infinity II 高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司; Q Exactive 高分辨质谱,美国 Thermo 公司;冷冻干燥机,瑞典波通公司; KDN-520 全自动凯氏定氮仪,山海沪粤科学仪器有限公司; IMS-70 制冰机,常熟雪科电器有限公司; i Texture 质构仪,浙江浙科仪器设备有限公司; CR-10 Plus 分光色差计,三恩时(3nh)公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 脱酸剂制备

脱酸剂的配制参考此前的预实验,并根据预实验及单因素响应面分析而略作修改,脱酸剂配方为:六偏磷酸钠 4.00 g,碳酸钠 4.00 g,焦磷酸钠 3.00 g,柠檬酸钠 2.50 g 溶于 200 mL 超纯水中,搅拌均匀,备用。

#### 1.3.2 原理处理

从-80℃冰箱中取出,流水解冻,蒸馏水清洗,去除鱿鱼皮,切为2 cm×3 cm的小方块,以料液比1:3加入脱酸剂,混匀,置于超声清洗机中以功率100 W,温度(22±2)℃分别超声0、30、60、90、120 min

后取出，擦净表面，剁碎，备用。

准确称取不同时间取出的样品 2.00 g（精确到 0.1）加 10 mL 超纯水，以盛有碎冰的烧杯对均质时摩擦产生的热量进行降温，10 000 r/min 均质 30 s，再以 4 °C，8 000 r/min 离心 15 min，取上清液备用。

### 1.3.3 代谢物质测定

样品上清液利用体积分数为 70% 的甲醇水内标液进行提取，利用非靶向代谢组学技术测定赤道鱿鱼肌肉中的代谢物质组成。液相色谱条件为色谱柱：Waters BEH C<sub>18</sub>（50 mm×2.1 mm，1.8 μm）；流动相：A 相为体积分数为 0.1% 甲酸水溶液，B 相为体积分数为 0.1% 甲酸乙腈溶液，A:B=9:1；流量 0.65 mL/min；柱温 40 °C；进样量 20 μL。质谱条件如表 1 所示。

表 1 非靶向代谢组学质谱条件表

Table 1 Non-targeted metabolomics mass spectrometry conditions table

中文名	英文名	ESI~ESI <sup>+</sup>
离子源电压/V	Voltage	1 500~2 500
辅气流速/(L/min)	Gas Flow	8
碎裂电压/V	Fragmetor	135
离子源温度/°C	Gas Temperature	325
鞘气温度/°C	Sheath Temperature	325
鞘气流速/(L/min)	Sheath Flow	11
雾化气电压/V	Nebulizer	40

### 1.3.4 有机酸含量测定

非靶向代谢技术利用液相色谱与质谱联合使用，测定在非代谢中检测到的 26 种与气味和滋味密切相关的有机酸。液相色谱条件与 1.3.3 中非靶向代谢组学色谱条件一致。质谱电喷雾离子源（Electrospray Ionization, ESI）条件如下：鞘气 4.05 MPa；辅助气 1.01 MPa；离子喷雾电压 -2 800 V；温度 350 °C；离子传输管温度 320 °C。扫描模式为 Fullms-ms 2 模式；扫描方式为负离子。一级扫描范围（Scan *m/z* range）：120~1 500。

经靶向代谢测定后较高含量的单个有机酸含量采用高效液相色谱法进行测定。色谱条件为色谱柱为 C<sub>18</sub> 色谱柱；流动相为 0.1% 体积分数的磷酸二氢钾，用磷酸调 pH 值为 3.00；流量为 0.60 mL/min；柱温 33 °C。

### 1.3.5 总酸、有效酸、挥发酸测定

参考国家标准《GB 12456-2021》<sup>[13]</sup> 进行测

定，总酸使用酸碱滴定法测定，有效酸使用采用 PHS-3C 型 pH 计直接测定；挥发性酸利用水蒸气蒸馏后酸碱滴定法测定，将 1.3.2 中的上清液作为待测样品。

### 1.3.6 二级结构测定

赤道鱿鱼体内的酸味相关物质二级结构变化采用紫外光谱图和红外光谱图进行表征，紫外光谱法以 1.3.2 中的上清液为样品，通过石英比色皿测定吸收光谱；红外光谱法将 1.3.2 中的剁碎样品在 -80 °C 真空干燥，采用溴化钾压片法测定。

### 1.3.7 总巯基含量测定

按照总巯基含量测定试剂盒进行操作，取 1.3.2 中的制备的上清液 50 μL 作为待测样品，加入 150 μL 甲醇溶液，振荡 120 min，37 °C 条件下水浴 15 min，在紫外可见分光光度计 412 nm 波长处测定吸光度值。其原理为赤道鱿鱼体内巯基主要由谷胱甘肽巯基和蛋白质巯基，这两种巯基基团能够与 5,5'-二硫代-双-2-硝基苯甲酸（5,5'-Dithiobis-2-nitrobenoic Acid, DTNB）反应生成黄色的 2-硝基-5-巯基苯甲酸，产物在 412 nm 处具有特征吸收峰，通过吸光值变化即可定量检测总巯基的含量。

### 1.3.8 色差测定

使用色差仪进行测定，表征脱酸处理前后的鱿鱼色泽变化情况。以新鲜鱿鱼的 *L*<sub>0</sub>\* 值（明亮度）、*a*<sub>0</sub>\* 值（红绿度）和 *b*<sub>0</sub>\* 值（黄蓝度）作为对照，使用色度计测定鱿鱼样品的 *L*\* 值、*a*\* 值（红度表示结果是正值，绿度表示结果是负值）和 *b*\* 值（黄度表示结果是正值，蓝度表示结果是负值）。白度指数（*W*）按下列公式计算：

$$W=100-\sqrt{(a^*)^2+(b^*)^2+(100-L^*)^2} \quad (1)$$

式中：

*W*——白度指数；

*a*\*——红绿度；

*b*\*——黄蓝度；

*L*\*——明亮度。

### 1.3.9 质构测定

使用质构仪测定样品的硬度、粘弹性、咀嚼性、凝聚力和回弹力等指标，选择 P/10 平底柱形探头，参数设定如下：测试前、中、后探头移速分别为 2.00、1.00 和 1.00 mm/s，探头两次测试时间间隔 5 s，触发负载力 5 g，压缩形变 50% 体积分数，每次测定后擦净探头。



### 1.3.10 TVB-N含量测定

参照 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定》<sup>[14]</sup>中的半微量定氮法执行。利用全自动凯氏定氮仪进行处理, 0.1 mol/L 的 HCl 溶液滴定。评价标准: 当 TVB-N 值 < 25 mg/100 g 时, 鱿鱼新鲜度处于“好”的状态; 当 TVB-N 值 > 35 mg/100 g 时, 鱿鱼新鲜度处于“差”的状态。

### 1.3.11 数据分析处理

每个实验数据至少重复三次, 取平均值 ± 标准差, 差异显著性及标准方差采用软件 SPSS 19.0 进行分析, 绘图使用 Origin 2019。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非靶向代谢组学

如图 1 所示, 经非靶向代谢组学测定结果显示, 质量百分数占比较高的物质类别主要为苯及其衍生物、氨基酸及其衍生物、有机酸及其衍生物和醇类物质, 在阳离子检测器中质量百分数分别为 15.90%、14.61%、10.09% 和 11.30%; 在阴离子检测器中质量百分数分别为 24.66%、6.11%、16.06% 和 6.33%。其中, 在阴离子检测器中脱酸处理组的苯及其衍生物与有机酸及其衍生物质量百分数显著降低, 由 16.06% 降至 8.97%。有机酸类物质与赤道鱿鱼的酸味有十分密切的相关性, 有机酸及其衍生物含量降低可以表明赤道鱿鱼的酸味得到有效抑制。符明文等<sup>[15]</sup>实验表明, 有机酸类物质是印度洋鸢乌贼中主要的酸味相关物质, 并证明乙酸和酒石酸是增加鸢乌贼酸味的重要有机酸。由此可见, 4 种混合钠盐脱酸液在超声波辅助下能显著减低与酸味密切相关的有机酸及其衍生物的含量。

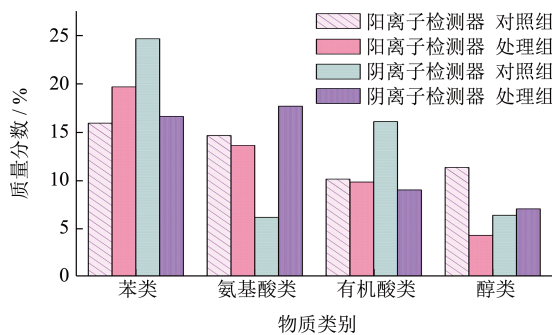


图 1 非靶向代谢组学测定赤道鱿鱼肌肉中的代谢物含量图  
Fig.1 Non-targeted metabolomics determination of metabolite content in the muscle of equatorial squid

### 2.2 总酸、挥发酸、有效酸含量

总酸、挥发酸和有效酸是影响酸味感受的重要指标。如图 2 所示, 未经脱酸处理前的赤道鱿鱼肌肉中总酸、有效酸、挥发酸的含量分别为 15.80、3.55 和 12.20 mol/L, 脱酸处理后分别下降至 8.47、0.63 和 7.84 mol/L, 脱酸效果显著。方修贵等<sup>[16]</sup>表明, 酸度口感是离解的 H<sup>+</sup> 刺激味蕾的结果。当总酸度值增大时, 意味着有源源不断的离解 H<sup>+</sup> 供源, 味蕾受到连续不断的刺激, 口感酸度强, 酸味丰盈。脱酸处理后的总酸度降低可表明酸味感受的有效抑制。

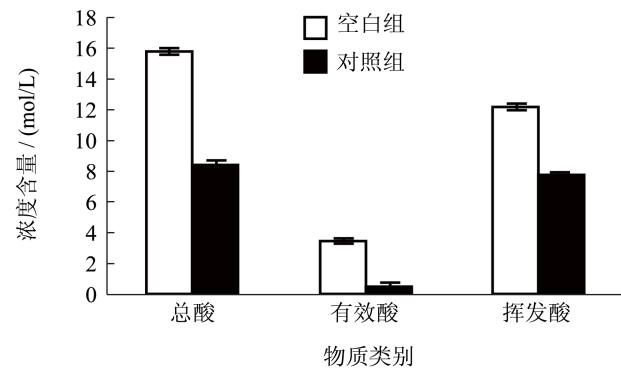


图 2 脱酸前后总酸、有效酸、挥发酸含量变化图

Fig.2 Changes in total acid, available acid, and volatile acid content before and after deacidification

### 2.3 有机酸单体含量

Mo 等<sup>[17]</sup>通过计算有机酸的滋味活力值 (呈味物质摩尔浓度 / 阈值) 对有机酸与酸味的贡献进行了考察, 实验结果表明琥珀酸是食品在陈化过程中的主要呈酸物质。该实验结论也表明有机酸的不同种类及其含量是影响物质酸味感受的重要因素。脱酸后, 有机酸单体的总离子流图详见图 3。

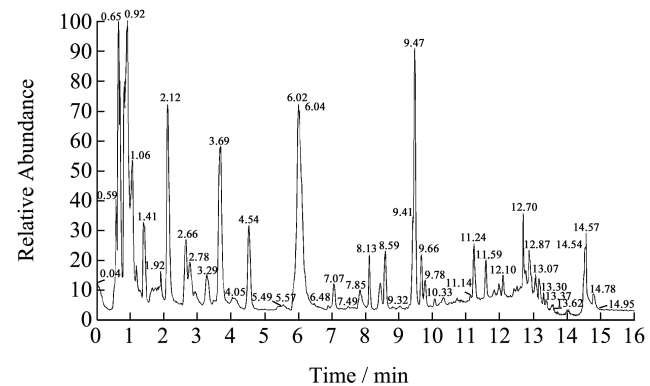


图 3 脱酸后的鱿鱼有机酸总离子流图  
Fig.3 Total ion flow chart of organic acids in squid after deacidification

有机酸单体含量通过有机酸标准品的保留时间进行定性分析, 利用已知摩尔浓度的有机酸峰面积进行定量分析。实验结果如表 2 所示, 乳酸含量最高为 8.46 mg/mL, 柠檬酸含量次之为 1.65 mg/mL, 琥珀酸 1.45 mg/mL, 其余有机酸含量较低。

表 2 具有特征滋味或气味的26种有机酸

名称	英文名称	分子式	质量浓度/ ( $\mu\text{g/mL}$ )
丙酸	Propionic acid	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$134.07 \pm 2.99$
异丁酸	Isobutyric acid	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$8.73 \pm 1.98$
丁酸	Butyric acid	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$6.10 \pm 2.83$
草酸	Oxalic acid	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$67.52 \pm 7.27$
乳酸	Lactic acid	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	$8456.38 \pm 5.83$
戊酸	Valeric acid	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$1.95 \pm 1.74$
异戊酸	Isovaleric acid	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$10.26 \pm 2.57$
丙二酸	Malonic acid	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	$2.08 \pm 0.09$
己酸	Hexanoic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$8.60 \pm 1.53$
异己酸	4-Methylvaleric acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$0.21 \pm 0.62$
延胡索酸/富马酸	Fumaric acid	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$19.34 \pm 3.49$
马来酸	Maleic acid	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$87.63 \pm 4.89$
琥珀酸/丁二酸	Succinic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	$1747.46 \pm 7.32$
苯甲酸	Benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	$6.11 \pm 0.27$
衣康酸	Itaconic acid	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$	/
戊二酸	Glutaric acid	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	$45.73 \pm 4.62$
苹果酸	Malic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	$270.25 \pm 7.45$
水杨酸	Salicylic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	$0.66 \pm 3.09$
辛酸	Octanoic acid	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$14.07 \pm 5.05$
己二酸	Adipic acid	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	$10.29 \pm 5.10$
酒石酸	Tartaric acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	$1.14 \pm 6.01$
庚二酸	Pimelic acid	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	$4.59 \pm 4.63$
莽草酸	Shikimic acid	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$	$0.32 \pm 8.36$
柠檬酸	Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1654.80 \pm 4.81$
异柠檬酸	Isocitric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	/
奎尼酸	Quinic acid	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$	$5.79 \pm 1.55$

注: “/” 表示未检出。

### 2.4 脱酸时间对有机酸单体含量的影响

Zhang 等<sup>[18]</sup>分析了有机酸含量与酸味之间的

密切关系, 并得出木瓜的酸味值与苹果酸、柠檬酸、莽草酸含量呈显著性正相关, 与富马酸、绿原酸、奎宁酸和原儿茶酸含量呈正相关。脱酸时间对鱿鱼有机酸单体含量影响的实验结果如图 4 所示, 乳酸的含量变化最为显著, 由 8.46 mg/mL 下降至 1.41 mg/mL, 琥珀酸及柠檬酸的含量也分别由 1.45 mg/mL 和 1.13 mg/mL 下降至 0.31 mg/mL 和 0.00 mg/mL, 丙酮酸和马来酸含量变化不大。本次实验结果表明脱酸处理可以有效降低主要有机酸的含量, 可进一步降低其对酸味的贡献值<sup>[11]</sup>, 但本脱酸工艺在时间上缩短了 1/4, 即仅需 2 h。

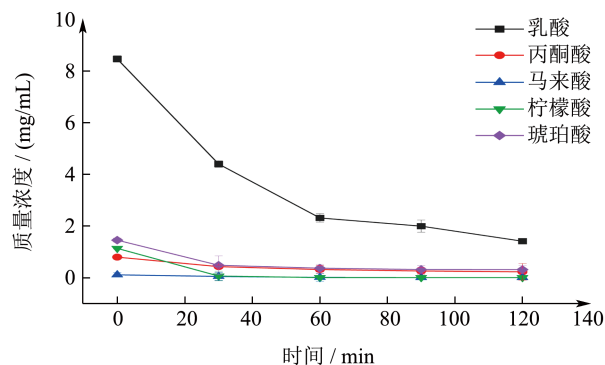


图 4 脱酸时间对有机酸单体含量的影响

Fig.4 Effect of deacidification time on the content of organic acid monomers

### 2.5 脱酸时间对pH值的影响

如图 5 所示, 脱酸的前 30 min 内, 处理组 pH 值由最初的 6.23 快速升至 7.67, 随后逐渐升高至 8.29; 而对照组 pH 值在脱酸过程中仅由 6.23 略升至 6.53。Xia<sup>[9]</sup>利用多种钠盐试剂的不同比例混合液进行浸泡脱酸, 其 pH 值经处理后均呈碱性, 与本实验的结果相似, 这表明 4 种混合钠盐脱酸液在超声波辅助下的脱酸效果显著。

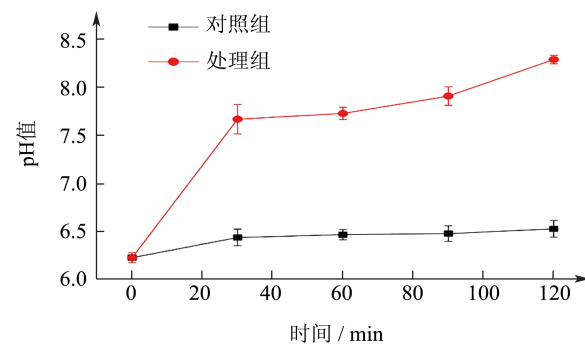


图 5 脱酸时间对 pH 值的影响

Fig.5 Effect of deacidification time on pH value

### 2.6 脱酸时间对总巯基含量的影响

巯基在维持细胞内部的氧化还原稳态方面具有重要意义，主要涉及还原态的巯基残基(-SH)和氧化态的二硫键(-S-S-)之间的氧化还原反应<sup>[18]</sup>，巯基残基含量的增多可以表示蛋白质的分解代谢导致末端巯基残基的暴露，巯基含量的降低则表明蛋白质末端发生亲核取代、巯基加成或硫醇合成反应等。由图6可知，经超声波辅助下的脱酸处理的鱿鱼肌肉中巯基含量呈先增后降的趋势，由最初的22.51 μmol/L在60 min时达到最高含量31.07 μmol/L，而后逐渐降低至23.57 μmol/L。巯基在超声前期含量增多很可能是蛋白质发生分解反应，暴露出更多的巯基残基基团；在60 min之后含量降低，这主要是巯基残基即蛋白质与脱酸剂发生了相互作用。由此可知，在鱿鱼脱酸处理过程中，蛋白质很可能发生了先解离后与脱酸剂结合的变化。

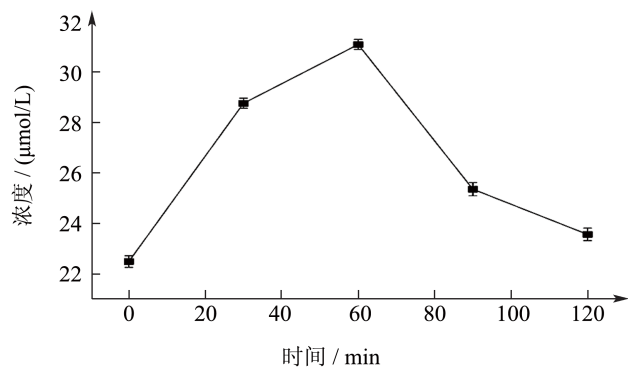


图6 脱酸时间对有机酸单体含量的影响

Fig.6 Effect of deacidification time on the content of organic acid monomers

### 2.7 脱酸时间对色泽的影响

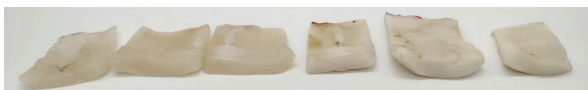


图7 脱酸时间对色泽的影响

Fig.7 Effect of deacidification time on color

注：左侧3个样品为对照组，右侧3个样品为处理组。

色泽是评价鱿鱼新鲜度和品质的重要特征，鱿鱼色泽 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值可间接反映其品质<sup>[19]</sup>。如图7所示，脱酸处理组的色泽变得白亮，其白度值由60.47升至67.18。而对照组的色泽变得较暗，Zhang等<sup>[20]</sup>在探究变性淀粉协同非肌肉蛋白对鱿鱼鱼糜制品凝胶特性时指出，添加不同物质可以改善鱿鱼鱼糜制品的白度，从而提高产品的质量。由此

可见，4种混合钠盐脱酸液在超声波辅助下可提高鱿鱼白度。

### 2.8 脱酸时间对鱿鱼质构的影响

弹性反映的是鱿鱼受到外力作用后发生形变，去除外力后的恢复能力，鱿鱼弹性对于判断鱿鱼新鲜度有着重要的意义<sup>[21]</sup>。硬度被定义为第一次压缩样品时的最大阻力，硬度的变化被认为是一种较好的解释肉样质地变化的指标<sup>[22]</sup>，咀嚼性是模拟鱿鱼被咀嚼成吞咽状态时所需的能量，和硬度指标变化趋势相一致。如图8所示，经脱酸处理后的鱿鱼硬度、粘弹性、咀嚼性发生先增加降低的趋势，未脱酸处理前分别为880.97、475.37和281.51；在超声处理60 min时达到最大值1119.35、612.35和463.41，在脱酸结束后又降低至771.14、420.58和229.41。Cao等<sup>[23]</sup>在鱿鱼复水过程中的研究指出，鱿鱼复水后的硬度、胶着性、咀嚼性和内聚性整体显著降低。

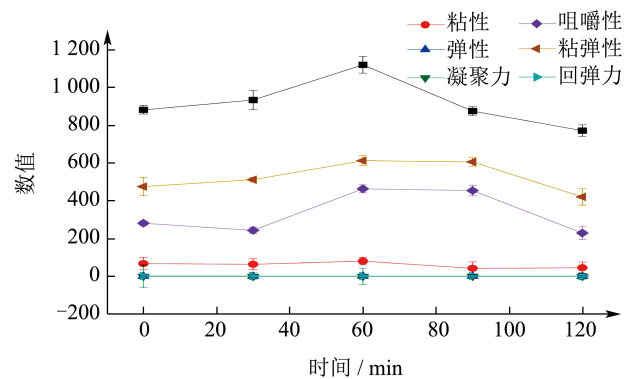


图8 脱酸时间对质构的影响

Fig.8 Effect of deacidification time on texture

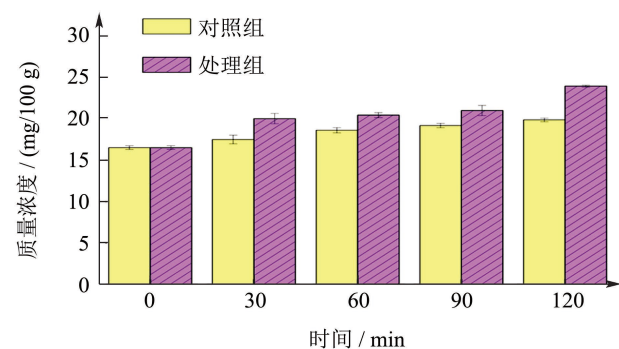


图9 脱酸时间对TVB-N含量的影响

Fig.9 Effect of deacidification time on TVB-N content

### 2.9 脱酸时间对TVB-N含量的影响

挥发性盐基氮(TVB-N)值是用于评价肉质鲜度的理化指标。鱿鱼肌肉中的蛋白质在酶和细



菌的作用下发生分解,产生有害的氨和胺类,从而使 TVB-N 值变大<sup>[24]</sup>。如图 9 所示,赤道鱿鱼的 TVB-N 含量在脱酸处理过程中有所升高,由 0 min 的 16.52 mg/100 g 逐渐升至 120 min 的 23.94 mg/100 g,这表明该脱酸方法对鱿鱼的 TVB-N 含量有所影响。

### 2.10 四种脱酸剂分别对鱿鱼二级结构的影响

为了进一步阐明四种脱酸剂对鱿鱼的脱酸作用,我们分别通过近红外光谱技术研究了每种脱酸剂对鱿鱼二级结构的影响。

近红外光谱技术常用波长范围在 750~2 500 nm 之间,波数为 4 000~12 000  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱图中的谱峰吸收强度与化合物中共价键的数量和化学环境密切相关,因此通过分析近红外光谱能够获得化合物结构和组成信息<sup>[25]</sup>。在 1 600、1 580、1 500 和 1 480  $\text{cm}^{-1}$  出现强度不等的 4 个峰,为苯环的 C=C 骨架振动的特征吸收峰;880~680  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-H 面外弯曲振动特征峰;3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$  处的出现了芳环上 C-H 的伸缩振动吸收峰;同时在 3 500~3 200  $\text{cm}^{-1}$  处有宽吸收峰的出现,此为分子间 O-H 键伸缩振动产生的特征峰<sup>[26]</sup>。羧酸基团在 3 200~2 500  $\text{cm}^{-1}$  (宽而强的 O-H 伸缩振动)、1 720~1 706  $\text{cm}^{-1}$  (C=O 的伸缩振动)、1 320~4 210  $\text{cm}^{-1}$  (C-O 伸缩振动)、920  $\text{cm}^{-1}$  (成键的 O-H 键的面外弯曲振动)处有特征吸收峰<sup>[27]</sup>。

由图 10 可知,经柠檬酸钠处理后的赤道鱿鱼样品的芳香族化合物显著增加,苯环特征峰面积增大。羧基和酚羟基是酸味的主要贡献者,碳酸钠、六偏磷酸钠和焦磷酸钠作为脱酸试剂浸泡超声显著降低赤道鱿鱼肌肉中羧基和酚羟基含量,证明这三种脱酸剂与羧基、酚羟基发生了相互作用,具有显著脱酸功能,其中碳酸钠的脱酸效果最好。

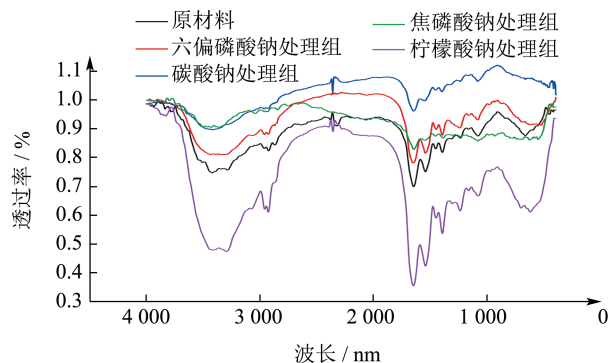


图 10 不同试剂对鱿鱼二级结构的影响

Fig.10 Effect of different reagents on the secondary structure of squid

## 3 结论

本次实验以总酸、有效酸、挥发酸及有机酸含量等可量化指标对赤道鱿鱼的脱酸实验进行效果验证,本次实验相较于此前的混合试剂脱酸法,使用更低质量浓度的脱酸试剂与超声清洗机联合进行处理,具有降低化学试剂残留危害和减少生产成本的优势。实验结果表明 4 种钠盐试剂混合脱酸效果显著。代谢产物有机酸及其衍生物类质量分数由 16.00% 下降至 9.78%;总酸度、有效酸度和挥发酸含量分别由 15.80、3.55、12.20 mol/L 下降至 8.47、0.63、7.84 mol/L;乳酸、柠檬酸和琥珀酸单体的质量浓度为 8.46、1.65、1.45 mg/mg,处理后分别下降至 1.13、0.31 和 0.00 mg/mL;pH 值由 6.23 升高至 8.29,巯基含量由 22.50  $\mu\text{mol/L}$  上升至 23.57  $\mu\text{mol/L}$ ,色度更加白亮,硬度、粘弹性和咀嚼性都有一定程度的降低;挥发性盐基氮含量有所升高;羧基官能团峰面积降低。本次实验为标准评价酸味感受提供了客观的可参考实验数据。

## 参考文献

- [1] HUANG L, YU M H, LIU H H, et al. Progress in the study of *Calamary* main components and acidity [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2023, 24(13): 7859-7866.
- [2] LI S, SUN W C, LUO Y H, et al. Optimization of degumming and deacidification process of yak ghee and the effect on its quality [J]. *China Oils and Fats*, 2023, 48(1): 1-13.
- [3] CHARANYAA S, PRASANNA B, IYYASWAMI R. A new strategy to refine crude Indian sardine oil [J]. *Journal of Oleo Science*, 2017, 66(5): 425-434.
- [4] WANG Z, MA X, ZHENG C, et al. Effect of adsorption deacidification on the quality of peony seed oil [J]. *Foods*, 2023, 12(2): 240.
- [5] DUFTON G, MIKHAYLIN S, GAALLOUL S, et al. How electrodialysis configuration influences acid whey deacidification and membrane scaling [J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(9): 7833-7850.
- [6] FENG K L, KANG M, LIU G, et al. Effect of crude oil composition and process parameters on the catalytic performance of immobilized lipase during enzymatic deacidification of high-acid soy sauce by-product oil and its bioprocess scale-up [J]. *Lwt*, 2023, 182:114886.
- [7] 施春阳.酶法脱酸的研究进展与发展展望[J].*中国油脂*,2021,46(10):11-17.
- [8] LIAO D Y, PAN N, CHEN X T, et al. Optimization of processing technology for grilled snack food of seasoned

- Illex argentinus* [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2023, 14(16): 57-66.
- [9] XIA S Y. Preliminary study on techniques of acid removing of Preu squid flesh [J]. Food Science and Technology, 2007, 9: 121-123.
- [10] ZHAO H L, XU Y X, LI X P, et al. Effect of ultrasonic-assisted deacidification on quality of *Dosidicus gigas* [J]. Food Research and Development, 2019, 8(40): 91-95.
- [11] PAN F, YANG J S, XIA S Y. Effects of the hexametaphosphate on deacidification and freshness of Peru squid [J]. Food Science and Technology, 2014, 2(39): 255-259.
- [12] LI G F, HE D F, LI H B, et al. Optimization of deacidification effect on *Dosidicus gigas* based on several sodium salts by response surface methodology [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2020, 39(2): 123-128.
- [13] GB 12456-2021,食品安全国家标准食品中总酸的测定[S].
- [14] GB 5009.228-2016,食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测[S].
- [15] 符明文,蔡燕萍,刘建华,等.印度洋鸚乌贼肌肉酸味相关物质的分析[J].食品科学,2020,41(16):185-192.
- [16] 方修贵,曹雪丹,赵凯.柑橘饮料酸感丰度与总酸和pH值的相关性研究[J].浙江柑橘,2022,39(4):30-32.
- [17] MO R M, LIN H Y, CHEN J F, et al. Variation of characteristic organic during the aging process of old Tieguanyin tea [J]. Food Research and Development, 2021, 4(20): 21-27.
- [18] ZHANG L, LI Z J, ZHANG Y L, et al. Correlation between sour and organic acids of *Chaenomeles fructus* [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(2): 476-482.
- [19] PAN X H, LIANG Z Y, LI J, et al. Active-site-matched fluorescent probes for rapid and direct detection of vicinal-sulfhydryl-containing peptides/proteins in living cells [J]. Chemistry-A European Journal, 2015, 21(5): 2117-2122.
- [20] JEAN J M, CAMILE C. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparison between different acids and their salts [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2004, 108(16): 3324-3337.
- [21] ZHANG X H, GUO Q Y, ZHEN Y, et al. Effects of combined addition of modified starch and non-muscle protein on gel properties and protein conformation of squid surimi products [J]. Food Science, 2023, 44(20): 43-52.
- [22] ZHU W H, HUAN H Z, BU Y, et al. Effects of different thawing methods on quality and flavor characteristics of *Dosidicus gigas* [J]. Food Research and Development, 2019, 40(18): 84-89.
- [23] CAO R L, YUAN G F, CHEN X E, et al. Kinetic model study of edible quality and moisture changes during dry squid rehydration [J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2023, 37(7): 1411-1419.
- [24] WANG J, GAO X H, CHEN Y Y, et al. Effect of thawing methods on water retention and quality of ship-borne ultra-low-temperature squid muscle [J]. Food and Machinery, 2022, 38(9): 159-164, 197.
- [25] 刘雯雯,韦婉,陈岩,等.陈皮产地溯源及鉴伪技术研究进展[J].食品科学,2024,45(8):19-28.
- [26] 张裕聪,杨月月,周童童,等.不同亲水胶体对挤压重组米理化性质、食用品质和消化性的影响[J].食品科学,2024,45(15):40-48.
- [27] 金鑫,赵清,丁璠,等.双子羧酸型甜菜碱改性黏土对染料的吸附性能研究[J].工业水处理,2024,44(10):120-131.