

钙盐对南极磷虾肉中各形态氟的脱除作用

方兵, 汪之和, 施文正, 王林林, 陈璇怡

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 为探究钙盐及超声作用对南极磷虾中各形态氟的脱除效果,测定南极磷虾肉中不同形态氟的基础上,采用超声辅助六种不同钙盐对南极磷虾肉进行脱氟,结果表明: 南极磷虾肉中,不同形态氟由高到低依次为: 可交换态氟>水溶态氟>氧化态氟>残渣态氟>有机束缚态氟,分别占总氟含量的 32.91%、25.59%、17.02%、15.13%、9.35%,其中可交换态氟和水溶态氟含量占优。超声辅助钙盐的脱氟率比单独使用钙盐有很大提高,其中柠檬酸钙、氯化钙和乳酸钙的脱氟效果最好,脱氟率分别达到了(40.81±3.29)%、(40.15±0.06)%和(40.06±1.42)%,三组之间无显著性差异($p>0.05$)。其中水溶态氟和可交换态氟是生物有效性氟,乳酸钙、氯化钙和柠檬酸钙三种钙盐对二者总的脱除率分别达到 68.66%、65.78%、62.69%,脱除效果最好;氧化态氟可被部分脱除,柠檬酸钙、氯化钙和乳酸钙对其脱氟率分别为 27.50%、24.45%和 23.14%;有机束缚态氟和残渣态氟很难被脱除,最高脱除率分别为 11.45%和 6.82%。但氧化态氟、有机束缚态氟和残渣态氟是非有效性氟,对人体危害不大。因此乳酸钙、氯化钙和柠檬酸钙是比较理想的脱氟剂。

关键词: 南极磷虾; 脱氟; 氟形态; 超声

文章编号: 1673-9078(2018)08-64-68

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.8.010

Study on the Removal of Various Morphological Fluorine in Antarctic krill Meat by Calcium Salt

FANG Bing, WANG Zhi-he, SHI Wen-zheng, WANG Lin-lin, CHEN Xuan-yi

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to explore the effects of calcium salts and ultrasound on the removal of various forms of fluoride in Antarctic krill, and to determine the different forms of fluoride in Antarctic krill meat, ultrasound-assisted six different calcium salts were used to defluorinate Antarctic krill shrimp meat. The results showed that the different forms of fluorine contents in the Antarctic krill meat were as follows: exchangeable fluorine>water soluble fluorine>oxidized fluorine>residual fluorine>organic bound fluorine, accounting for 32.91%, 25.59%, 17.02%, 15.13%, 9.35% of the total fluorine content, respectively. Among them, the exchangeable fluorine and water soluble fluorine are dominant. The defluorination rate of ultrasound-assisted calcium salt was greatly improved compared to the use of calcium salt alone, among which calcium citrate, calcium chloride and calcium lactate had the best defluorination effect, and the defluorination rate reached 40.81±3.29%, 40.15±0.06% and 40.06±1.42%, respectively. There was no significant difference between the three groups($p>0.05$). Among them, water soluble fluorine and exchangeable fluorine were bioavailable fluorine, and the total removal rates of the two calcium salts, calcium lactate, calcium chloride and calcium citrate, reached 68.66%, 65.78% and 62.69%, respectively. The effect was best. The oxidized fluorine can be partially removed. The defluorination rates of calcium citrate, calcium chloride and calcium lactate were 27.5%, 24.45% and 23.14%, respectively; the organic bound fluorine and the residual fluorine were difficult to be removed, the highest removal rates were 11.45% and 6.82%, respectively. However, the oxidized fluorine, the organic bound fluorine and the residual fluorine are non-effective fluorine, which is not harmful to the human body. Therefore, calcium lactate, calcium chloride and calcium citrate are ideal defluorinating agents.

Key words: antarctic krill; defluorination; fluorine form; ultrasonic

南极磷虾, 又名大磷虾或南极大磷虾, 其资源量

收稿日期: 2018-04-02

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAD17B02); 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2011AA090801)

作者简介: 方兵(1994-), 男, 在读研究生, 研究方向: 水产品加工与贮藏

通讯作者: 汪之和(1958-), 男, 教授, 研究方向: 水产品加工与综合利用

巨大,估计在 3.79×10^8 t 左右^[1]。南极磷虾营养价值高,具有典型的高蛋白、低脂肪的特点,含量分别为 16.31%和 1.3%^[2],其蛋白水解产物中包含人体所必需的全部氨基酸。富含亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸及钙、钾、镁和锶等多种矿物质元素,具有较好的开发利用价值。然而南极磷虾的富氟特性限制了南极磷

虾的开发利用。国标中规定的食品中氟允许量应小于 2.0 mg/kg^[3], 然而不同站位的南极磷虾(整虾)含量变化区间为 703.2~1825 mg/kg^[4], 远远高于安全食用标准。目前对于南极磷虾的脱氟研究主要集中在对南极磷虾酶解液的脱氟上, 其中钙盐沉淀法效果比较理想, 反应原理是 Ca^{2+} 可以和 F^- 发生反应, 生产 CaF_2 沉淀。李红艳等^[5]利用氯化钙对南极磷虾酶解液进行脱氟, 脱氟率达到 97.89%, 张迪等^[6]以醋酸钙为脱氟剂, 利用响应面法优化对南极磷虾进行脱氟, 脱氟率达到(84.15±1.37)%, 郭帆等^[7]以乳酸钙为脱氟剂, 结合活性氧化铝吸附脱氟法和钙离子沉淀脱氟法, 使脱氟率达到 93.98%。这些研究都是以总氟的脱除率为标准, 然而随着对氟元素形态的深入研究, 人们已经逐渐了解, 不同形态的氟被生物体吸收的情况不一样。对生物的毒性也不同^[8]。仅分析南极磷虾中氟的总含量不足以说明其是否对生物体有害, 也不能正确合理评价南极磷虾的安全性^[8]。因此研究各种脱氟方法对南极磷虾中不同形态氟的脱除情况, 评价每种脱氟剂对不同形态氟的脱除效果, 具有十分重要的意义。

本文以赵晓君^[9]建立的南极磷虾氟形态分析方法为基础, 检测了南极磷虾肉中的水溶态、可交换态、氧化态、有机束缚态和残渣态氟, 选择六种不同钙盐对南极磷虾肉进行脱氟处理, 然后采用逐级化学-超声波浸提技术对脱氟后的南极磷虾肉浸提, 测定各形态氟含量, 研究分析不同钙盐对不同形态氟的脱除效果, 旨在为找到更好的脱氟方法提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

实验所用南极磷虾由辽宁省大连海洋渔业集团公司捕捞于南极海域 FAO48.1 区, 捕捞后于 -20 ℃ 条件下运回、保存。

主要实验试剂: 氟化钠、三水合乙酸钠、二水合柠檬酸钠、浓盐酸、氢氧化钠、无水氯化钙、氧化钙、四水合柠檬酸钙、五水合乳酸钙、丙酸钙、一水合乙酸钠、乙酸铵、盐酸羟胺、30%过氧化氢、硝酸镁等均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 实验所用水为去离子水。

主要实验设备: JYL-C020 型组织搅碎机, 九阳料理机; BSA 型分析天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; SB-400DTY 超声波多频清洗机, 宁波新芝生物科技有限公司; JB-1A 型磁力搅拌器, 上海精密科学仪器有限公司; HWS-24 型水浴锅购于上海慧泰仪器制造有限公司; PF-1 型氟离子选择电极, 上海雷磁精密

仪器有限公司; 232 单盐桥型甘汞参比电极, 上海雷磁精密仪器有限公司; CR-21G 型高速冷冻离心机, 日本 HITACHI 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 南极磷虾中各形态氟含量的测定

参考赵晓君的逐级化学-超声波浸提方法^[9], 略有改动。南极磷虾解冻后, 去壳取虾肉, 经组织搅碎机搅碎均匀, 称取 3 g 虾肉于烧杯中, 加入对应浸提液, 料液比均为 1:10, 按表 1 方法逐级浸提。浸提完毕后, 8000 r/min, 4 ℃ 条件下离心 10 min, 取上清液, 残渣用去离子水洗涤两次, 离心合并上清液, 用氟离子电极法测定氟含量。

表 1 不同形态氟的连续分级提取方法

Table 1 The sequential extraction procedure for fractionate of fluoride forms

氟的形态	浸提液	浸提条件
水溶态氟	去离子水	65 ℃, 超声 0.5 h
离子交换态氟	1 mol/L NaAc	25 ℃, 超声 0.5 h
氧化态氟	0.04 mol/L 盐酸羟胺 (pH=2)	25 ℃, 超声 1 h
有机态氟	30% H_2O_2 +3.2 mol/L NH_4Ac	85 ℃, 3 h
残余态氟	600 ℃灰化后, 加 HCl	室温, 2 h

表 2 反应条件

Table 2 Reaction conditions

钙源物	钙盐添加量(mmol/L, 以 Ca^{2+} 计)	钙盐组条件	超声+钙盐组条件
氯化钙	100		
氧化钙	100		
柠檬酸钙	100	40 ℃	25 kHz,
乳酸钙	100	水浴	40 ℃水浴
乙酸钠	100		
丙酸钠	100		

1.2.2 不同钙盐及超声处理对南极磷虾脱氟情况研究

称取搅碎虾肉 5 g 于烧杯中, 加入 15 mL 去离子水, 依次加入对应钙盐。分为两组: 钙盐组、超声+钙盐组, 按表 2 中条件进行反应。

反应吸附 1 h 后, 8000 r/min, 4 ℃ 条件下离心 10 min, 弃上清液, 测定虾肉中总氟含量以及各形态氟含量。总氟含量测定选用 GB/T 5009.18-2003 食品中氟的测定方法, 各形态氟的测定同 1.2.1 中的方法。

1.2.3 数据处理

实验数据均由 Excel、SPSS17.0 等软件进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 南极磷虾中各形态氟含量

国际纯粹与应用化学联合会对化学形态分析做了定义，化学形态分析是指确定特定物质的原子和分子组成形式的过程，即指特定样品中元素的各种存在形式，包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等定性和定量的分析方法^[10]。目前国内关于氟的赋存形态研究，主要集中在土壤中，对食品中氟的赋存形态研究较少。本文参考赵晓君^[9]等建立的南极

磷虾氟形态分析方法，将南极磷虾肉中的氟分为水溶态氟、可交换态氟、氧化态氟、有机束缚态氟和残渣态氟，采用逐级化学-超声波浸提方法提取测定，结果如表 3 所示。南极磷虾肉中：可交换态氟>水溶态氟>氧化态氟>残渣态氟>有机束缚态氟。五种形态氟的总含量为 507.34±7.01 mg/kg，其中水溶态氟和可交换态氟含量总和为 291.58 mg/kg，占总氟含量 58.50%，含量明显占优。水溶态氟主要指以离子或络合物形式存在于生物体中，包括 F⁻、HF²⁻、H₂F³⁻、H₃F⁴⁻、AlF₆³⁻、FeF₆³⁻等。交换态氟是指通过静电吸引力吸附于粘粒、有机质颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的氟阴离子^[11]。水溶态氟和可交换态氟对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性^[11]。

表 3 南极磷虾肉中各形态氟含量及其百分比

形态	水溶态氟	可交换态氟	氧化态氟	有机束缚态氟	残渣态氟	总氟
含量/(mg/kg)	124.66±12.46	166.92±6.21	86.33±23.27	47.42±18.28	76.73±3.56	507.34±7.01
百分比/%	25.59	32.91	17.02	9.35	15.13	100.00

其余三种形态氟的总含量为 210.48 mg/kg，占总氟含量 41.50%。氧化态氟可与铁、锰及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物进行吸附作用或共沉淀，是生物非有效态氟；有机束缚态氟可与有机酸起络合作用，形成螯合态氟或有机束缚态氟，从而使其生物有效性降低；残渣态氟存在于矿质颗粒晶格内，化学性质稳定，很难被生物体所吸收利用^[11]。因此，对于南极磷虾中氟形态，我们更应该关注水溶态氟和可交换态氟，两者的含量高，对人体危害较大。

2.2 不同钙盐及超声处理对南极磷虾脱氟情况的影响

分别为氯化钙、氧化钙、柠檬酸钙、乳酸钙、丙酸钙和乙酸钙。实验分为两组：钙盐组和“超声+钙盐”组。实验结果如图 1 和 2 所示。

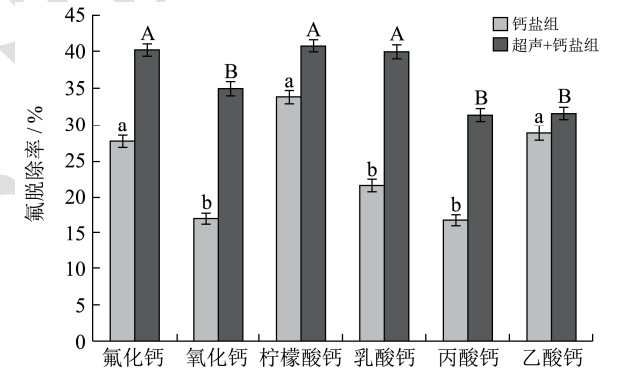


图 2 脱氟处理后各组氟的脱除率情况

Fig.2 Fluoride removal rate of each group after defluorination

由图 1 和 2 可知，在钙盐组中，经柠檬酸钙、乙酸钙和氯化钙脱氟处理后的虾肉中氟含量最低，脱氟效果最好，脱氟率分别为（33.86±3.71）%、（28.88±3.89）%和（27.65±2.23）%，三组之间无显著性差异（p>0.05），明显高于乳酸钙（21.39±1.69）%、氧化钙（16.84±0.64）%、和丙酸钙（16.68±0.11）%。这可能和钙盐的溶解度有关，钙盐的溶解度越大，越容易和南极磷虾中的氟接触，从而发生沉淀反应。

在“超声+钙盐”组中，柠檬酸钙、氯化钙、和乳酸钙的脱氟效果最好，脱氟率分别达到了（40.81±3.29）%、（40.15±0.06）%和（40.06±1.42）%，三组之间无显著性差异（p>0.05）。经超声处理后，脱氟效果明显高于单一钙盐组，其中乳酸钙和氯化钙两

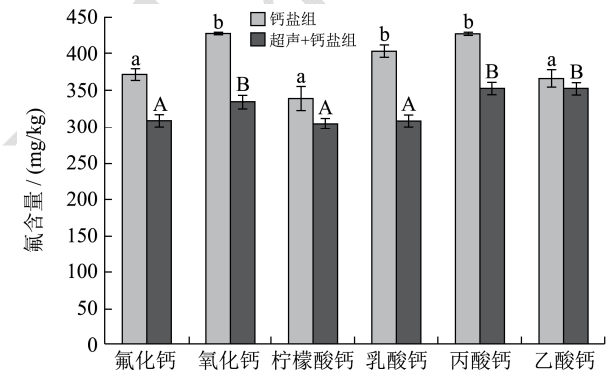


图 1 脱氟处理后各组总氟含量情况

Fig.1 Fluorine content of each group after defluorination

注：不同小写字母表示对照组间有显著性差异（p<0.05），不同大写字母表示超声组间有显著性差异（p<0.05），下同。
本实验选择六种不同钙盐对南极磷虾进行脱氟，

组脱氟效果提高最为明显,分别提高了 18.67%和 18.08%,乙酸钙脱氟效果变化最小,仅提高了 2.57%,说明超声处理可以提高钙盐的脱氟效果。超声波是频率高于 20 kHz 以上的声波,声波在媒质中传播时,使媒质中的粒子产生振动,并通过介质在传播方向传递能量^[12]。因此超声处理不仅可以增加钙盐在水中的溶解度,还可以一定程度上破坏肌肉组织,使氟脱离出来,增加钙盐和氟的接触,从而更容易发生沉淀反应。值得注意的是,虽然经超声处理后,钙盐的脱氟效果有一定的提高,但从实验结果来看,六种钙盐的脱氟率范围仅为 31.30%~40.81%,脱氟效果最好的“超声+柠檬酸钙”组中,南极磷虾肉中残余的氟含量仍高达 (304.12±16.87) mg/kg,因此有必要进一步研究脱氟方法对不同形态氟的脱除效果。

2.3 超声辅助钙盐对南极磷虾各形态氟的脱除效果

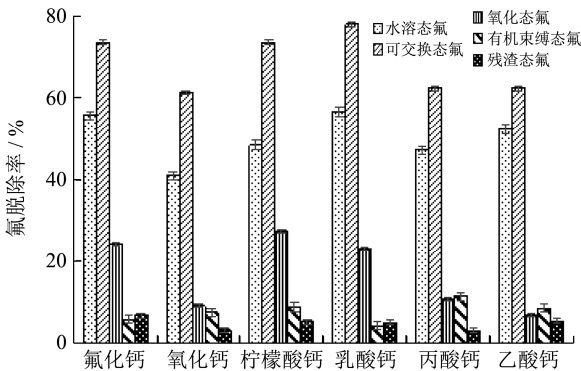


图3 超声脱氟处理后各组各形态氟的脱除率情况

Fig.3 Various forms of fluorine removal rate of each group after ultrasonic defluorination treatment

选择“超声+钙盐”组中脱氟后的虾肉,采用逐级化学-超声波浸提方法浸提各形态氟,并测定含量,分析结果如表 4 和图 3 所示。由表 4 和图 3 可知,对于水溶态氟的脱除,乳酸钙 (56.55%)、氯化钙 (55.65%) 和乙酸钙 (52.29%) 的效果较好;对于可交换态氟的

脱除,乳酸钙 (77.70%)、柠檬酸钙 (73.37%) 和氯化钙 (73.35%) 的效果比较理想;氧化态氟仅能被部分脱除,脱氟效果较好的有柠檬酸钙 (27.50%)、氯化钙 (24.45%) 和乳酸钙 (23.14%)。

可见,乳酸钙、氯化钙和柠檬酸钙对可交换态氟、水溶态氟的脱除效果较好,对氧化态氟的脱除也有一定效果。结果和前面分析的这三种钙盐对总氟的脱除效果一致。六种钙盐对有机束缚态氟和残渣态的脱除效果较差,在各组中,丙酸钙对有机束缚态氟的脱除率最高,为 11.45%;氯化钙对残渣态氟的脱除率最高,为 6.82%,此时虾肉中残渣态氟含量仍高达 (71.50±1.67) mg/kg。

研究显示,南极磷虾中并不是所有的氟都能被生物体有效利用,其中水溶态氟和可交换态氟是生物有效性氟,比较容易被钙盐脱除;氧化态氟、有机束缚态氟和残渣态氟是非有效性氟,只能部分被钙盐脱除。因此,我们进一步分析这六种钙盐对生物有效性氟和非有效性氟的脱除情况,结果如图 4 所示。

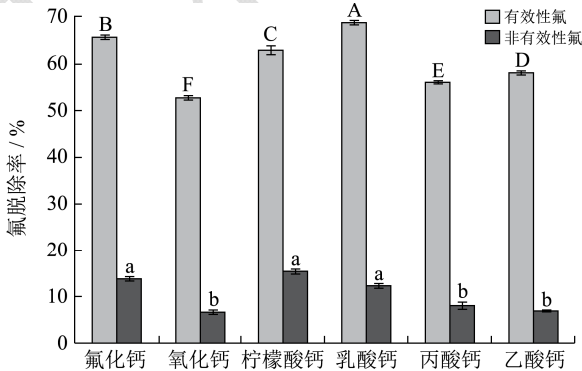


图4 超声处理后各钙盐对有效性氟和非有效性氟的脱除情况

Fig.4 Removal of available fluoride and ineffective fluoride by each calcium salt after sonication

由图 4 可知,不同钙盐对于生物有效性氟的脱除率由大到小依次为:乳酸钙>氯化钙>柠檬酸钙>乙酸钙>丙酸钙>氧化钙,脱除率分别为: 68.66%、65.78%、62.69%、58.03%、55.83%和 52.49%,各组之间均有显著性差异 ($p < 0.05$)。

表 4 超声-钙盐脱氟处理后各组各形态氟含量 (mg/kg)

Table 4 Various forms of fluorine content of each group after ultrasonic defluorination treatment

钙盐	水溶态	离子交换态	氧化态	有机束缚态	残渣态
氯化钙	55.29±2.66 ^{ab}	44.49±3.90 ^b	65.22±2.34 ^{ab}	44.67±1.01 ^{bc}	71.50±1.67 ^a
氧化钙	73.73±1.05 ^d	64.81±0.51 ^c	78.51±2.10 ^c	43.87±0.83 ^{abc}	74.18±1.01 ^a
柠檬酸钙	64.35±1.51 ^c	44.45±1.45 ^b	62.59±1.25 ^a	43.22±0.05 ^{ab}	72.67±2.18 ^a
乳酸钙	54.16±2.14 ^a	37.23±2.04 ^a	66.35±0.75 ^b	45.37±0.86 ^c	72.89±0.45 ^a
丙酸钙	65.86±1.97 ^c	62.92±0.50 ^c	77.16±0.54 ^c	41.99±0.28 ^a	74.35±1.22 ^a
乙酸钙	59.47±1.05 ^b	63.12±0.48 ^c	80.48±0.71 ^d	43.37±0.87 ^{ab}	72.60±0.41 ^a

注: 不同小写字母表示各组之间有显著性差异 ($p < 0.05$)。

对于非有效性氟的脱除率由高至低依次为: 柠檬酸钙>氯化钙>乳酸钙>丙酸钙>乙酸钙>氧化钙, 脱除率分别为 15.21%、13.83%、12.29%、8.06%、6.67%和 6.62%。综上所述, 乳酸钙、氯化钙和柠檬酸钙是比较理想的脱氟剂。在食品工业, 乳酸钙是一种安全的食品添加剂、稳定剂和增稠剂^[13], 柠檬酸钙可开发成组织凝固剂、钙强化剂和乳化盐等^[14], 两者作为有机钙, 更易被人体吸收, 有补充钙质的作用。

3 结论

3.1 通过对南极磷虾肉中各形态氟进行提取测定, 分析结果可知南极磷虾肉中各形态氟含量次序为: 可交换态氟>水溶态氟>氧化态氟>残渣态氟>有机束缚态氟, 其含量占总氟含量百分比依次为: 32.91%、25.59%、17.02%、9.35%、15.13%。其中可交换态氟和水溶态氟为生物有效性氟, 总量占比为 58.50%, 更加值得关注; 氧化态、有机束缚态和残渣态为非有效性氟, 总量占比为 41.50%。

3.2 通过“超声+钙盐”组和钙盐组对南极磷虾肉进行脱氟处理, 结果显示: 超声有利于钙盐的脱氟, 其中氯化钙、柠檬酸钙和乳酸钙三种钙盐结合超声处理的脱氟效果最好, 但其脱氟率也仅有 40%左右, 低于对南极磷虾酶解液的脱氟率, 这可能是因为一方面南极磷虾酶解液的制备过程中, 伴随着部分不同形态氟之间的转化, 且易于被钙盐脱除的水溶态氟和可交换态氟被释放, 游离在酶解液中, 而不易被脱除的氧化态氟、有机束缚态氟和残渣态氟仍留在虾肉残渣中, 被丢弃; 另一方面酶解液比虾肉更容易和钙盐接触, 发生沉淀反应。

3.3 通过对“超声+钙盐”组处理后的南极磷虾肉中各形态氟含量的测定, 结果表明: 南极磷虾肉中水溶态氟和可交换态氟容易被脱除, 氧化态氟可以部分被脱除, 有机束缚态氟和残渣态氟很难被脱除。其中, 乳酸钙、氯化钙和柠檬酸钙对水溶态氟和可交换态氟脱除效果较为理想。分析钙盐脱除生物有效性氟和非有效性氟的结果说明, 钙盐可以脱除大部分有效性氟, 降低其对人体的危害, 但很难脱除非有效性氟, 不过这部分氟对人体危害不大。

参考文献

- [1] Atkinson A, Siegel V, Pakhomov E A, et al. A reappraisal of the total biomass and annual production of Antarctic krill [J]. Deep Sea Research(Part I): Oceanographic Research Papers, 2009, 56(5): 727-740
- [2] 刘丽,刘承初,赵勇,等.南极磷虾的营养保健功效以及食用

安全性评价[J].食品科学,2010,31(17):443-447

LIU Li, LIU Cheng-chu, ZHAO Yong, et al. Recent advances in the healthcare function and food safety of antarctic krill [J]. Food Science, 2010, 31(17): 443-447

- [3] GB 2762-2005,食品中污染物限量[S]
GB 2762-2005, Contaminant limits in food [S]
- [4] 朱兰兰,赵彦玲,赵晓君,等.南极磷虾中氟含量的调查分析[J].食品工业科技,2012,33(24):55-57
ZHU Lan-lan, ZHAO Yan-ling, ZHAO Xiao-jun, et al. Investigation and analysis of the fluoride content in Euphausia superba [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(24): 55-57
- [5] 李红艳,薛长湖,王灵昭,等.南极磷虾酶解液氯化钙法脱氟工艺的研究[J].食品工业科技,2011,32(3):330-333
LI Hong-yan, XUE Chang-hu, WANG Ling-zhao, et al. Study on defluoridation technology of Antarctic krill hydrolyzate by adding calcium chloride [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(3): 330-333
- [6] 张迪,吉薇,吉宏武,等.模糊数学优化南极磷虾酶解液美拉德反应的工艺条件[J].食品工业科技,2016,37(24):297-302
ZHANG Di, JI Wei, JI Hong-wu, et al. Application of fuzzy mathematic evaluation in the optimum of Maillard reaction for Antarctic krill hydrolyzate [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(24): 297-302
- [7] 郭帆,施文正,汪之和.南极磷虾酶解液脱氟工艺的研究[J].食品工业科技,2016,37(9):245-249
GUO Fan, SHI Wen-zheng, WANG Zhi-he. Study on fluoride removal of Antarctic krill hydrolysate [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(9):245-249
- [8] PAN J M, ZHANG H S, LIU X Y. Study on chemical forms of fluorine enrichment of Antarctic krill [J]. Acta oceanologica Sinica, 2000, 19(4): 63-71
- [9] 赵晓君,朱兰兰,苏婧怡,等.南极磷虾粉中氟形态及其分析技术[J].南方农业学报,2012,43(9):1386-1390
ZHAO Xiao-jun, ZHU Lan-lan, SU Jing-yi, et al. Fluorine form in Antarctic krill powder and its analytical technology [J]. Journal of Southern Agriculture, 2012, 43(9): 1386-1390
- [10] Templeton D M, Ariese F, Cornelis R, et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches [J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(8): 1453-1470
- [11] 谢正苗,吴卫红,徐建民.环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J].环境科学进展,1999,2:41-54
XIE Zheng-miao, WU Wei-hong, XU Jian-min.

- Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects [J]. Progress in Environmental Science, 1999, 2: 41-54
- [12] 马空军,金思,潘言亮.超声波技术在食品研究开发中的应用现状与展望[J].食品工业,2016,37(9):207-211
- MA Kong-jun, JIN Si, PAN Yan-liang. Research status and prospect of ultrasonic technology in food development [J]. Food Industry, 2016, 37(9): 207-211
- [13] 白海涛.鸡蛋壳制备食品级乳酸钙的新工艺研究[D].西安:西北大学,2006
- BAI Hai-tao. Research on technology of preparation of food-grade calcium lactate from eggshell [D]. Xi'an: Northwest University, 2006
- [14] 全沁果,杨明,林菲,等.响应面法优化鸡蛋壳柠檬酸钙的制备工艺[J].核农学报,2016,30(1):79-85
- QUAN Qin-guo, YANG Ming, LIN Fei, et al. Optimization on the preparation of calcium citrate from eggshells with response surface methodology [J]. Journal of Nuclear Agricultural Science, 2016, 30(1): 79-85