

周文燕, 黄琪琳, 翁武银. 盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收鲢鱼糜漂洗液中的肌浆蛋白[J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(3): 264-270.  
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2021.03.030

# 盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收鲢鱼糜漂洗液中的肌浆蛋白

周文燕<sup>1</sup>, 黄琪琳<sup>1</sup>, 翁武银<sup>2</sup>

1. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070; 2. 集美大学食品与生物工程学院, 厦门 361013

**摘要** 为提高鱼糜漂洗液中肌浆蛋白的利用率, 以鲢鱼糜为研究对象, 采用单一壳聚糖絮凝法和盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收鲢鱼糜漂洗液中的肌浆蛋白, 并通过单因素试验和 Box-Behnken 中心组合设计对盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理的絮凝条件进行优化。结果发现: 盐酸处理(pH 3.0)可以显著提高壳聚糖作为单一絮凝剂时的肌浆蛋白回收率(从 35.52% 提高到 81.54%), 肌浆蛋白的最佳回收工艺确定为: pH 6.5, 壳聚糖用量 250 mg/L, 温度 30 °C, 时间 90 min。在此条件下, 可以获得 85.23% 的高蛋白质回收率以及 73.32% 的 COD 去除率。同时, 此方法引入鱼糜漂洗液中的 NaCl 质量分数为 0.006%, 不会使后续废水处理成本增加, 具有一定的可行性。

**关键词** 鲢; 盐酸处理; 肌浆蛋白; 壳聚糖; 絮凝; 鱼糜漂洗液; 废水处理

**中图分类号** TS 254.9 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)03-0264-07

鱼糜制品因其富含优质蛋白和氨基酸, 具有极高的营养价值和细嫩的口感, 在世界范围内广受欢迎, 其需求量逐年不断增加<sup>[1-4]</sup>。到 2019 年, 我国水产加工品总量 2 171.41 万 t, 在海水加工产品中, 鱼糜制品产量约 139.40 万 t<sup>[5]</sup>。鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)产量高, 价格低廉, 肉质鲜嫩, 是用于生产鱼糜的主要淡水鱼<sup>[6]</sup>。然而, 在鱼糜生产过程中, 需用大量水多次漂洗鱼肉以去除残留的血液、脂质、水溶性蛋白和肌膜等杂质<sup>[7]</sup>, 一方面会使占鱼肉蛋白 20%~40% 的水溶性肌浆蛋白在漂洗过程中流失, 造成资源的严重浪费<sup>[8-10]</sup>; 另一方面产生了大量富含蛋白的漂洗废水需要进行处理, 否则会造成水体的富营养化。因此, 若能将鱼糜漂洗液中的肌浆蛋白充分回收, 既能提升肌浆蛋白利用率和鱼制品的附加值, 又能降低漂洗废水中的有机污染物, 降低处理成本, 从而产生良好的经济价值和环境效益。

壳聚糖是一种直链型天然高分子聚合物, 其主链含有丰富的氨基, 在酸性介质中会质子化, 表现为典型的阳离子聚电解质特征, 赋予壳聚糖良好的絮凝性能<sup>[11-13]</sup>。此外, 壳聚糖还兼具良好的生物相容

性和可降解性, 使其在废水处理中得到广泛的使用<sup>[14]</sup>。然而, 壳聚糖在中性或碱性水溶液中的溶解性差, 阻碍了其使用<sup>[15-16]</sup>, 因此, 单独采用壳聚糖絮凝鱼糜漂洗液中的肌浆蛋白, 其回收率较低, 仅在 40%~50%<sup>[17-19]</sup>。近期热度较高的壳聚糖-海藻酸钠混合絮凝法<sup>[20-21]</sup>和等电点-絮凝剂复合法<sup>[22]</sup>用于絮凝鱼糜漂洗液蛋白, 回收率有所提高, 但过程相对复杂, 工业化难度较高<sup>[23]</sup>。因此, 如何提升壳聚糖对肌浆蛋白的絮凝效果, 提高蛋白质回收率成为亟待解决的问题。本研究以提高肌浆蛋白回收率为目标, 先调节 pH 再结合壳聚糖絮凝法回收鲢鱼糜漂洗液中肌浆蛋白, 并通过单因素试验及 Box-Behnken 中心组合设计优化肌浆蛋白的回收工艺, 以期对肌浆蛋白的综合利用奠定基础, 并为鱼糜生产中废水的净化处理提供指导。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

鲢, 购于华中农业大学农贸市场; 壳聚糖, 北京酷来搏科技有限公司; 牛血清蛋白标品, Sigma aldrich 公司; 硫酸铜、酒石酸钾钠、碳酸钠、氢氧化

收稿日期: 2020-10-21

基金项目: 现代农业产业技术体系专项(CARS-45-28)

周文燕, E-mail: 1710633419@qq.com

通信作者: 黄琪琳, E-mail: hql@mail.hzau.edu

钠、盐酸、福林酚试剂等均为国产分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

## 1.2 仪器与设备

3205 型食品调理机，德国博朗公司；HH-6 型数显恒温水浴锅，国华电器有限公司；FJ-200 型高速分散均质机，上海标本模型厂；Avanti J-26xp 型高速冷冻离心机，贝克曼库尔特有限公司；台式 pH 测试仪，美国奥利龙公司；UV-1750 型紫外可见分光光度计，日本岛津公司。

## 1.3 鱼糜漂洗液的制备

新鲜鲢鱼，去头去尾去鱼皮去内脏，手工采肉，用调理机绞碎，称取鱼肉质量。取鱼肉以 1:3 质量比加蒸馏水混合，经均质后在 8 000 r/min、4 ℃ 条件下离心 15 min，取上清液作为模拟鱼糜漂洗水，于 4 ℃ 条件下储藏备用<sup>[24]</sup>。

## 1.4 单一壳聚糖絮凝法回收肌浆蛋白

取 3 支离心管，量取 40 mL 鱼糜漂洗液，依次与 1.2 mL 脱乙酰度为 85%、90%、95% 的 1% 壳聚糖溶液混合。随后用 3 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 7.0。20 ℃ 水浴 90 min 后，4 000 r/min 离心 10 min，取上清液测蛋白质质量浓度。

## 1.5 盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收肌浆蛋白

取 3 支离心管，量取 40 mL 鱼糜漂洗液，依次与 1.2 mL 脱乙酰度为 85%、90%、95% 的 1% 壳聚糖溶液混合。事先采用 3 mol/L HCl 溶液调节 pH 值至 3.0，随后用 3 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 7.0。20 ℃ 水浴 90 min 后，4 000 r/min 离心 10 min，取上清液测蛋白质质量浓度。

## 1.6 单因素试验

量取 40 mL 鱼糜漂洗液，与一定体积(0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL)壳聚糖溶液混合，事先采用 3 mol/L HCl 溶液调节 pH 值至 3.0，随后用 3 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至一定值(4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0)。放入一定温度(10、20、30、40、50、60、70 ℃)的水浴锅中静置一定时间(30、60、90、120、150、180、210 min)后，4 000 r/min 离心 10 min，取上清液测蛋白质质量浓度。

## 1.7 响应面优化试验

在单因素试验的基础上，固定时间 90 min，根据中心组合设计原理选择 pH、壳聚糖用量、温度共 3 个因素进行响应面优化试验，确定回收肌浆蛋白的最佳工艺。

## 1.8 蛋白质回收率

蛋白质质量浓度按照福林酚法测定，回收率计

算方法如下：

$$\text{蛋白质回收率} = (1 - \frac{C_1}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中， $C_0$  为原始漂洗液蛋白质质量浓度，mg/mL； $C_1$  为上清液蛋白质质量浓度，mg/mL。

## 1.9 化学需氧量(COD)的去除率

化学需氧量(COD)根据国家标准 GB/T 15456-2019《工业循环冷却水中化学需氧量(COD)的测定 高锰酸盐指数法》<sup>[25]</sup>测定。COD 去除率计算公式如下：

$$\text{COD 去除率} = (1 - \frac{X_1}{X_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中， $X_0$  为原始漂洗液 COD 值，mg/L； $X_1$  为上清液 COD 值，mg/L。

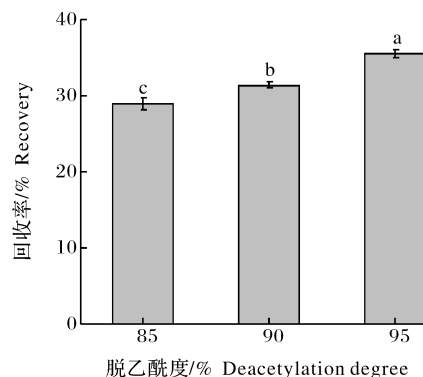
## 1.10 数据统计与分析

运用 Origin 和 Design-expert 8.0.6 软件对数据进行分析和处理。

# 2 结果与分析

## 2.1 单一壳聚糖絮凝法回收肌浆蛋白

由图 1 可见，3 种脱乙酰度壳聚糖回收肌浆蛋白的回收率依次为：95% 脱乙酰度 > 90% 脱乙酰度 > 85% 脱乙酰度。脱乙酰度的增加会导致氨基增多，从而质子化后正电荷密度增加，提高了电荷中和效果，使得壳聚糖具有更佳的絮凝效果。因此，后续试验选择脱乙酰度为 95% 的壳聚糖。同时，通过单一的 95% 脱乙酰度壳聚糖絮凝法所得的肌浆蛋白回收率为 35% 左右。



不同字母标注数值间差异显著( $P < 0.05$ )，下同。There is significant difference between the groups marked with different letters ( $P < 0.05$ ), the same as below.

图 1 单一壳聚糖絮凝法对蛋白质回收率的影响

Fig.1 Effect of single chitosan flocculation method on protein recovery

## 2.2 盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收肌浆蛋白

盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收肌浆蛋白结果如图 2 所示。盐酸处理能够显著提高壳聚糖作为单一絮凝剂时的絮凝效果,肌浆蛋白回收率高达 81.54%。相较于单一壳聚糖絮凝法,蛋白质回收率提高了 46.02%。由此可见,盐酸处理(pH 3.0)在壳聚糖絮凝回收鱼糜漂洗液中蛋白时起着至关重要的作用,原因是经盐酸处理后壳聚糖质子化带正电荷,具有良好的水溶性,并与肌浆蛋白充分互溶;随后 pH 值升高,蛋白质分子逐渐解离成电负态,迅速与带正电的壳聚糖发生静电吸引而絮凝,共同沉降下来。

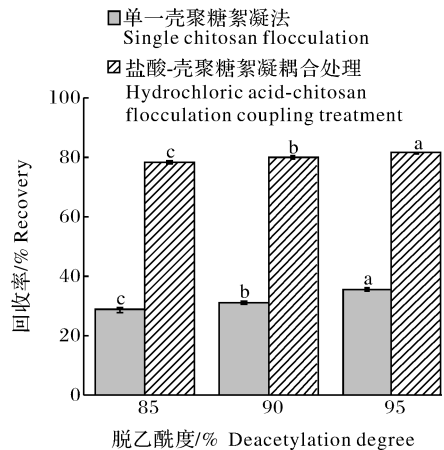


图 2 盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理对蛋白质回收率的影响

Fig.2 Effect of hydrochloric acid-chitosan flocculation coupling treatment on protein recovery

## 2.3 不同 pH 值处理的肌浆蛋白回收率变化

pH 值对蛋白质回收率的影响如图 3 所示。pH 值对壳聚糖絮凝过程具有较为显著的影响。当 pH 值较低时,蛋白质回收率随 pH 值升高有明显上升趋势,并在 pH 7.0 处达到最大值。而随着 pH 值的进一步增加,肌浆蛋白回收率开始逐渐下降,这可能是由于蛋白质在碱性条件下溶解度提高所导致。

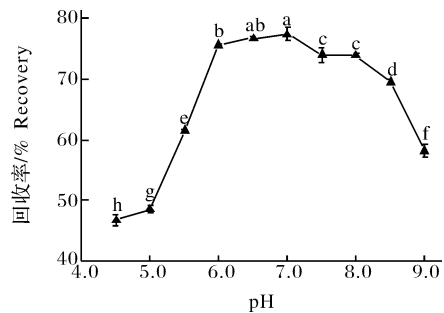


图 3 pH 值对蛋白质回收率的影响

Fig.3 Effects of pH value on protein recovery

## 2.4 不同壳聚糖用量处理的肌浆蛋白回收率变化

壳聚糖用量对蛋白质回收率的影响如图 4 所示。当壳聚糖用量较低时,蛋白质回收率随絮凝剂用量的增加而逐渐上升,在壳聚糖用量为 300 mg/L 时,蛋白质回收率达到最大值,但壳聚糖用量过多会阻碍其余蛋白质的絮凝,从而导致蛋白絮凝回收率有逐渐下降趋势。

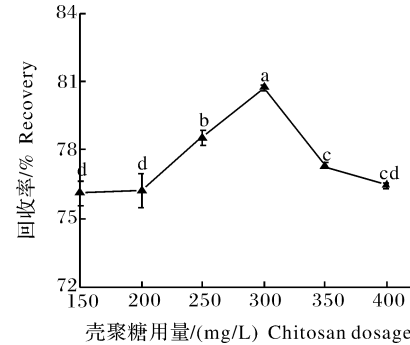


图 4 壳聚糖用量对蛋白质回收率的影响

Fig.4 Effects of chitosan dosage on protein recovery

## 2.5 不同温度处理的肌浆蛋白回收率变化

温度对蛋白质回收率的影响如图 5 所示。当温度在 10~30 °C 时,回收率随温度先升高后下降,并在 20 °C 时有一个相对较高的回收率。当温度超过 30 °C 时,蛋白质回收率呈上升趋势。总体而言,温度高意味着较多的能耗,而换取的回收率增加幅度不大,因此,絮凝过程的最佳温度应选择 20 °C。

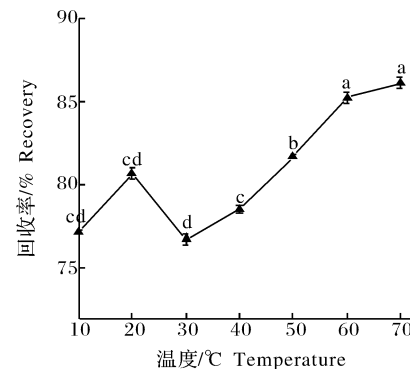


图 5 温度对蛋白质回收率的影响

Fig.5 Effects of temperature on protein recovery

## 2.6 不同时间处理的肌浆蛋白回收率变化

时间对蛋白质回收率的影响如图 6 所示。随着絮凝时间的延长,蛋白质回收率先呈增加的趋势,在 90 min 处达到最大值,之后回收率降低。可能的原因是在絮凝初期,壳聚糖与蛋白质未充分整合并絮

凝形成沉淀;而絮凝时间过长,蛋白质回收率有下降趋势,原因可能是絮凝聚集体出现解聚现象。

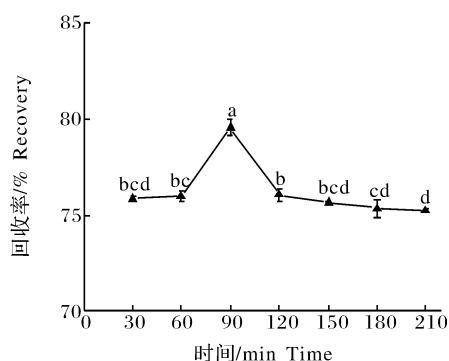


图6 时间对蛋白质回收率的影响

Fig.6 Effects of time on protein recovery

## 2.7 响应面试验结果与分析

根据单因素试验结果,絮凝时间设定为 90 min。分别设 pH 值(A)、温度(B)、壳聚糖用量(C)共 3 个考察因素,以蛋白质总回收率(Y)为响应值,进行响应面优化试验,结果见表 1。对响应面试验结果进行拟合分析,得回归方程: $Y = 84.08 - 1.13A - 0.12B + 0.24C - 0.17AB + 1.08AC - 0.082BC - 0.072B^2 - 0.39C^2$ 。

由拟合方程和表 2 可知,A 和 AC 项对试验结果影响极显著( $P < 0.01$ ),交互项 AB、BC 的相互作用显示为拮抗效应,交互项 AC 的相互作用显示为协同效应。二次多项方程的决定系数  $R^2$  为 0.920 1,说明此方程对试验拟合度比较好,误差小;

表 1 Box-Bechnken 试验设计及结果

Table 1 Box-Bechnken design and results

试验号 No.	A pH	B 温度/℃ Temperature	C 壳聚糖用量/(mg/L) Chitosan dosage	Y 蛋白质总回收率/% Total protein recovery
1	7.5	20	350	83.56
2	7.0	10	250	82.87
3	6.5	20	350	83.69
4	7.5	10	300	83.40
5	7.0	20	300	83.85
6	7.0	20	300	83.80
7	6.5	30	300	84.96
8	7.0	30	250	83.25
9	7.0	20	300	84.05
10	6.5	20	250	85.98
11	7.0	20	300	84.46
12	7.5	20	250	81.52
13	7.0	20	300	84.19
14	6.5	10	300	85.30
15	7.5	30	300	82.38
16	7.0	30	350	84.17
17	7.0	10	350	84.12

适当修正后的  $R^2_{adj}$  值为 0.840 1,说明该模型与实际试验拟合较好,能解释 84.01% 响应值的变化。模型  $P < 0.01$ ,失拟项  $P > 0.05$ ,表明该模型拟合度好,可以利用该方程准确模拟蛋白质回收率随各因素的变异情况。

通过回归方程可知,二次项系数为负值,表明方程具有最大值。根据响应面 Design-Expert 软件分析得出预测最优条件为:pH 6.5、温度 29.45 ℃、壳聚糖用量 250 mg/L,预测蛋白质回收率 85.72%。

## 2.8 验证试验结果

根据模型优化结果及实际条件,设置初始 pH

6.5、温度 30 ℃、壳聚糖用量 250 mg/L,时间 90 min 为絮凝条件,对优化结果进一步进行验证,重复 3 次试验,取平均值。采用预测的最优试验条件进行试验,得到的实际蛋白质回收率为 85.23%,与预测值 85.72% 吻合较好,表明优化模型可靠。

## 2.9 COD 测定结果

经最优絮凝条件处理后,鱼糜漂洗液 COD 值为 179.98 mg/L, COD 去除率达 73.32%,剩余 26.68% 未去除的化学需氧量可能源于残留蛋白、漂洗液中的脂肪、色素和其他有机物。由此可见,酸处理在提高壳聚糖絮凝蛋白效果的同时,也可加大其对鱼糜漂洗液中化学需氧量的去除。

表 2 回归方程的方差分析结果

Table 2 Analysis of variance of regression model

变异来源 Source	平方和 Sum of square	自由度 Degree of freedom	均方 Mean of square	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
模型 Model	16.380	8	2.050	11.510	0.001 2	**
A	10.280	1	10.280	57.81	<0.000 1	**
B	0.110	1	0.110	0.61	0.458 0	
C	0.460	1	0.460	2.59	0.146 2	
AB	0.120	1	0.120	0.65	0.443 4	
AC	4.690	1	4.690	26.35	0.000 9	**
BC	0.027	1	0.027	0.15	0.705 8	
B <sup>2</sup>	0.022	1	0.022	0.12	0.735 4	
C <sup>2</sup>	0.660	1	0.660	3.69	0.090 9	
残差 Residual term	1.420	8	0.180			
失拟项 Lack of fit	1.130	4	0.280	3.94	0.106 4	
纯误差 Pure error	0.290	4	0.072			
总误差 Total	17.800	16				

注: \* 为显著( $P < 0.05$ ), \*\* 为极显著( $P < 0.01$ )。Note: \* indicates significant difference ( $P < 0.05$ ), \*\* indicates extremely significant difference ( $P < 0.01$ ).

### 3 讨论

鱼糜漂洗液中肌浆蛋白等电点集中于 5.5 左右<sup>[23-24]</sup>, 溶液 pH 值接近蛋白质等电点时会发生蛋白质等电点沉淀现象, 这在一定程度上也提高了蛋白质的回收率。而当溶液 pH 值较低时, 蛋白质带正电, 而壳聚糖的氨基在酸性溶液中质子化使壳聚糖带正电, 两者的静电排斥效应赋予系统的相对动态稳定性<sup>[26]</sup>, 从而导致回收率较低; 一旦超过最适 pH 时, 蛋白质在碱性环境下增溶<sup>[27-28]</sup>, 使其回收率下降。壳聚糖用量也是影响蛋白质回收率的一个重要因素, 在絮凝过程中, 随着壳聚糖含量增加, 壳聚糖与蛋白质能够有效地进行电荷中和、桥连作用和静电相互作用而聚集沉降, 并在 zeta 电位为零时达到最佳的絮凝效果<sup>[12]</sup>。但壳聚糖用量过多, 蛋白质絮凝回收率有下降趋势, 据文献报道, 壳聚糖在溶液总体呈电中性时出现较高的絮凝度, 但溶液偏离电中性导致蛋白质回收率下降<sup>[29]</sup>。此外, 肌浆蛋白的变性温度为 40 °C 左右<sup>[24]</sup>, 因此, 温度较高会使蛋白质发生热变性, 空间结构被破坏而失稳沉淀<sup>[30-31]</sup>。

为回收鱼糜漂洗废水中的肌浆蛋白从而达到净化水体、提高环境效益的目的, 本研究采用盐酸-壳聚糖絮凝耦合处理回收鱼糜漂洗液中肌浆蛋白, 以提高壳聚糖的絮凝效率。结果显示: 相对于传统壳聚糖絮凝法, 盐酸处理可以很好地提高壳聚糖对肌浆蛋白的回收率, 其作用原理源于在酸性溶液中壳聚糖质子化带正电荷, 具有良好的溶解性, 可以与肌浆蛋白充分相容; 当 pH 值升高时, 蛋白质分子逐渐

解离成电负态, 容易迅速与带正电的壳聚糖发生静电吸引而絮凝、沉降下来。与此同时, 伴随着蛋白质的等电点沉淀在一定程度上提高了蛋白质的回收率。

陈庆全等<sup>[18]</sup>选用壳聚糖作为絮凝剂回收罗非鱼鱼糜漂洗液蛋白, 在 pH 7.0、壳聚糖 2.13 mg/mL、温度 30 °C 的条件下絮凝 90 min, 蛋白质回收率 47.28%。薛超轶等<sup>[19]</sup>采用壳聚糖作为絮凝剂回收鱼糜漂洗液蛋白, 通过工艺优化所得蛋白质回收率为 50.79%。靳挺等<sup>[17]</sup>采用单一壳聚糖絮凝法获得的蛋白质回收率在 40% 左右, COD 去除率仅为 22.73%。齐祥明等<sup>[23]</sup>采用壳聚糖絮凝回收分级等电沉淀后鱼糜漂洗液中蛋白时, COD 总去除率为 66.1%。本研究通过单因素试验及 Box-Bechnken 中心组合设计试验优化蛋白回收工艺, 确定鱼糜漂洗液中肌浆蛋白的最佳回收工艺为: pH 6.5、温度 30 °C、壳聚糖用量 250 mg/L、时间 90 min, 此条件下得到的蛋白质回收率为 85.23%, 同时 COD 去除率高达 73.32%。且此方法引入鱼糜漂洗液中的 NaCl 质量分数为 0.006%, 不会增加后续废水处理成本, 具有一定的可行性。

### 参考文献 References

- [1] SULTAN F A, ROUTROY S, THAKUR M. Introducing traceability in the Indian surimi supply chain[J]. Materials today-proceedings, 2020, 28(2): 964-969.
- [2] YIN T, HE Y T, LIU L L, et al. Structural and biochemical properties of silver carp surimi as affected by comminution method[J]. Food chemistry, 2019, 287: 85-92.
- [3] ZHANG L T, LI Q, HONG H, et al. Prevention of protein oxidation

- and enhancement of gel properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi by addition of protein hydrolysates derived from surimi processing by-products[J/OL]. Food chemistry, 2020, 316: 126343 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126343>.
- [4] 卢涵. -20℃下鲢鱼肉中组织蛋白酶B及L对其肌纤维微结构及持水力的影响[J]. 华中农业大学学报, 2019, 38(5): 122-129. LU H. Effects of cathepsin B and L on myofibrillar microstructure and water-holding capacity of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fillets stored at -20℃ [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2019, 38(5): 122-129 (in Chinese with English abstract).
- [5] 农业农村部渔业渔政管理局. 2020中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020. Fisheries and Fisheries Administration of the Ministry of Agriculture and Rural affairs. China fishery statistics yearbook 2020 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020 (in Chinese).
- [6] ZHANG H M, XIONG Y T, BAKRY A M, et al. Effect of yeast  $\beta$ -glucan on gel properties, spatial structure and sensory characteristics of silver carp surimi [J]. Food hydrocolloids, 2019, 88: 256-264.
- [7] 阮秋凤, 蒋文馨, 熊善柏, 等. 臭氧漂洗工艺对鲢鱼糜品质的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(6): 67-73. RUAN Q F, JIANG W X, XIONG S B, et al. Effect of ozone rinsing process on quality of silver carps surimi [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(6): 67-73 (in Chinese with English abstract).
- [8] BOURTOOM T, CHINNAN M S, JANTAWAT P, et al. Recovery and characterization of proteins precipitated from surimi wash-water [J]. LWT-food science and technology, 2009, 42(2): 599-605.
- [9] SIRIANGKANAKUN S, LI-CHAN E C Y, YONGSAWADIGUL J. Identification and characterization of alpha-I-proteinase inhibitor from common carp sarcoplasmic proteins [J]. Food chemistry, 2016, 192: 1090-1097.
- [10] HUIDOBRO A, MONTERO P, BORDERIAS A J. Emulsifying properties of an ultrafiltered protein from minced fish wash water [J]. Food chemistry, 1998, 61(3): 339-343.
- [11] 吕新, 吴建平, 王芳, 等. 壳聚糖对低脂牛乳凝块流变特性与蛋白质回收率的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(1): 154-160. LÜ X, WU J P, WANG F, et al. Effect of chitosan on the rheological properties and protein recovery of low-fat rennet-induced curd [J]. Journal of Chinese institute of food science and technology, 2016, 16(1): 154-160 (in Chinese with English abstract).
- [12] RENAULT F, SANCEY B, BADOT P M, et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes: an eco-friendly approach [J]. European polymer journal, 2009, 45(5): 1337-1348.
- [13] CHEN F M, LIU W, PAN Z B, et al. Characteristics and mechanism of chitosan in flocculation for water coagulation in the Yellow River diversion reservoir [J/OL]. Journal of water process engineering, 2020, 34: 101191 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101191>.
- [14] LIANG S Q, ZHANG T, FU X D, et al. Partially degraded chitosan-based flocculation to achieve effective deodorization of oyster (*Crassostrea gigas*) hydrolysates [J/OL]. Carbohydrate polymers, 2020, 234: 115948 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115948>.
- [15] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment [J]. Water research, 2016, 95: 59-89.
- [16] LI M, ZHU X, YANG H, et al. Treatment of potato starch wastewater by dual natural flocculants of chitosan and polyglutamic acid [J/OL]. Journal of cleaner production, 2020, 264: 121641 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121641>.
- [17] 靳挺, 沈科丞, 施亚芳, 等. 高黏度壳聚糖回收鱼糜漂洗液中蛋白质的研究[J]. 中国食品学报, 2019, 19(11): 165-169. JIN T, SHEN K C, SHI Y F, et al. Research on recovery of protein from surimi rinse by high viscosity chitosan [J]. Journal of Chinese institute of food science and technology, 2019, 19(11): 165-169 (in Chinese with English abstract).
- [18] 陈庆全, 曾庆祝, 李红良. 鱼糜加工漂洗液蛋白质回收工艺研究[J]. 现代食品, 2018(24): 147-154. CHEN Q Q, ZENG Q Z, LI H L. Study on protein recovery process of rinsing solution in surimi processing [J]. Modern food, 2018(24): 147-154 (in Chinese with English abstract).
- [19] 薛超轶, 梁鹏, 钟机. 壳聚糖回收鱼糜漂洗液中蛋白质效果的研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(21): 106-109. XUE C Y, LIANG P, ZHONG J. Recovering soluble protein from surimi washings with chitosan [J]. Food research and development, 2016, 37(21): 106-109 (in Chinese with English abstract).
- [20] WIBOWO S, VELAZQUEZ G, SAVANT V, et al. Surimi wash water treatment for protein recovery: effect of chitosan-alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption [J]. Bioresource technology, 2005, 96(6): 665-671.
- [21] WIBOWO S, VELAZQUEZ G, SAVANT V, et al. Effect of chitosan type on protein and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan-alginate complexes [J]. Bioresource technology, 2007, 98(3): 539-545.
- [22] 王路. 鱼糜漂洗水中蛋白的分级等电沉淀和絮凝回收工艺研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015. WANG L. Recovery proteins from surimi wash water by fractional isoelectric precipitation and flocculation [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015 (in Chinese with English abstract).
- [23] 齐祥明, 王路, 逯慎杰, 等. 壳聚糖絮凝回收分级等电沉淀后鱼糜漂洗水中蛋白质[J]. 农业工程学报, 2015, 31(6): 327-332. QI X M, WANG L, LU S J, et al. Recovering protein from surimi wash water after isoelectrically precipitate by chitosan flocculation [J]. Transactions of the Chinese society of agricultural engineering, 2015, 31(6): 327-332 (in Chinese with English abstract).
- [24] 王秀敏, 解相林, 黄连光. 鲢鱼糜漂洗废水中肌浆蛋白的回收实验研究[J]. 钦州学院学报, 2017, 32(3): 16-20. WANG X M, XIE X L, HUANG L G. Recovery of myogen from cod surimi

- wash water[J]. Journal of Qinzhou University, 2017, 32(3): 16-20 (in Chinese with English abstract).
- [25] 国家市场监督管理总局. GB/T 15456—2019: 工业循环冷却水中化学需氧量需氧量(COD)的测定 高锰酸盐指数法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 15456—2019; determination of the chemical oxygen demand in industrial circulating cooling water; permanganate index method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019 (in Chinese).
- [26] STRAND S P, NORDENGEN T, ØSTGAARD K. Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria[J]. Water research, 2002, 36(19): 4745-4752.
- [27] LI Y H, CHENG Y, ZHANG Z L, et al. Modification of rapeseed protein by ultrasound-assisted pH shift treatment: ultrasonic mode and frequency screening, changes in protein solubility and structural characteristics [J/OL]. Ultrasonics sonochemistry, 2020, 69: 105240 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105240>.
- [28] ZHANG L T, PAN Z, SHEN K Q, et al. Influence of ultrasound-assisted alkali treatment on the structural properties and functionalities of rice protein [J]. Journal of cereal science, 2018, 79: 204-209.
- [29] QIN L, LIU J, LI G S, et al. Removal of tannic acid by chitosan and N-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride chitosan: flocculation mechanism and performance[J]. Journal of dispersion science and technology, 2015, 36(5): 695-702.
- [30] CHEN B, ZHOU K, WANG Y, et al. Insight into the mechanism of textural deterioration of myofibrillar protein gels at high temperature conditions [J/OL]. Food chemistry, 2020, 330: 127186 [2020-10-21]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127186>.
- [31] LIU W T, TIAN Z H, LI C H, et al. Thermal denaturation of fish collagen in solution: a calorimetric and kinetic analysis[J]. Thermochimica acta, 2014, 581: 32-40.

## Hydrochloric acid-chitosan flocculation coupling treatment for recovery of sarcoplasmic protein from surimi rinsing solution of silver carp

ZHOU Wenyan<sup>1</sup>, HUANG Qilin<sup>1</sup>, WENG Wuyin<sup>2</sup>

1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;  
2. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361013, China

**Abstract** The sarcoplasmic protein is a water-soluble protein, which accounts for 20%-40% of fish protein. It is lost with the rinsing liquid during the preparation of surimi, resulting in a waste of protein resources. In order to improve the utilization rate of sarcoplasmic protein in surimi rinsing solution, the single chitosan flocculation and hydrochloric acid-chitosan flocculation coupling treatment were used to recover the sarcoplasm protein from surimi rinsing solution of silver carp. The flocculation conditions of hydrochloric acid-chitosan flocculation coupling treatment were optimized through single factor experiments and Box-Bechnken central combination design. The results showed that the recovery rate of sarcoplasmic protein was significantly increased from 35.52% to 81.54% by hydrochloric acid treatment (pH 3.0) when chitosan was used as a single flocculant. The recovery process of sarcoplasmic protein was optimized as follows: pH 6.5, 250 mg/L chitosan, 30 °C, 90 min. Under these conditions, a high protein recovery rate of 85.23% and a COD removal rate of 73.32% was obtained. The NaCl of 0.006% introduced into the surimi rinsing liquid in this method does not increase the cost of subsequent wastewater treatment, and has a certain feasibility. It will provide a theoretical basis for recovering and utilizing sarcoplasmic protein in surimi rinsing water, and a technical support and reference for purifying rinsing wastewater during the process of surimi.

**Keywords** silver carp; hydrochloric acid treatment; sarcoplasmic protein; chitosan; flocculation; surimi rinse; waste water treatment

(责任编辑:赵琳琳)