

新型无铜皮蛋生产工艺研究

蒲跃进¹, 杜金平^{1*}, 梁振华¹, 汪兰¹, 徐小娟¹, 吴艳¹, 孙静¹, 李清逸², 崔新卫³

(1 湖北省农业科学院畜牧所, 动物胚胎工程及分子育种湖北省重点实验室, 湖北武汉 430064; 2. 湖北神丹健康食品有限公司, 湖北安陆 432600; 3. 湖南省农业科学院, 湖南长沙 410125)

摘要 [目的] 选择一种合适的皮蛋加工辅料来替代会在皮蛋生产过程中产生斑点的硫酸铜。[方法] 通过利用硫酸锌、硫酸亚铁代替传统皮蛋加工中的硫酸铜, 并采用正交试验设计, 优化皮蛋加工中的鸭蛋品质、硫酸锌、硫酸亚铁、碱浓度等因素的合适水平。[结果] 试验表明, 在硫酸锌浓度 0.2%、蛋质 B 级、氢氧化钠浓度 4.4%、硫酸亚铁浓度 0.2% 时加工的皮蛋产品品质最好。[结论] 研究可提高皮蛋产品质量及食品安全性, 进一步丰富皮蛋产品, 优化和改进皮蛋加工工艺。

关键词 皮蛋; 无铜; 工艺
中图分类号 S609.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)17-07659-03

Study on New Copper-free Preserved Eggs Manufacturing Technique
PU Yue-jin et al (Hubei Key Lab of Animal Embryo Engineering and Molecular Breeding, Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan, Hubei 430064)
Abstract [Objective] To select a suitable preserved egg processing accessory to take place of copper sulphate. [Method] By using zinc sulfate, ferrous sulfate, adopting orthogonal test design, the duck's egg quality, the appropriate level of zinc sulfate, ferrous sulfate and alkali concentration were optimized. [Result] The results showed that the quality of preserved eggs is the best under the conditions of zinc sulfate 0.2%, egg quality B grade, sodium hydroxide 4.4%, ferrous sulfate 0.2%. [Conclusion] The study can improve preserved eggs quality and safety, further enrich preserved egg products, optimize and improve preserved eggs processing technique.
Key words Preserved egg; Non-copper sulfate; Technique

皮蛋又称松花蛋, 其营养丰富, 色香味俱佳, 是我国传统特色蛋制品, 深受国内外消费者青睐。近年来, 随着皮蛋加工技术的进步, 传统的皮蛋生产工艺取得很大进展, 如硫酸铜替代传统皮蛋加工中的氧化铅, 以进一步提高皮蛋产品的质量和食用安全; 通过清料法大缸生产替代传统的灰包法以进一步提高皮蛋加工的生产效率; 通过皮蛋新料旧料配合以减少皮蛋生产浪费, 降低环境污染等。目前, 采用硫酸铜作为皮蛋加工的主要辅料已被广泛应用于生产, 且取得较好的效果。但在皮蛋的实际生产过程中, 采用硫酸铜加工的皮蛋, 其表面会有一定的黑色斑点, 这直接影响了皮蛋产品的生产和销售。有报道指出, 采用硫酸铜加工的皮蛋, 其蛋壳表面的黑色斑点与原料中铜盐的添加有关^[1]。同时, 皮蛋加工企业使用工业硫酸铜加工的“毒皮蛋”给皮蛋加工业带来巨大冲击, 使铜法加工皮蛋质量安全面临巨大考验^[2-3]。因此, 选择一种合适的皮蛋加工辅料来替代产生斑点的硫酸铜对于皮蛋加工技术的革新具有重要意义。基于此, 笔者采用硫酸锌和硫酸亚铁组合来代替传统的硫酸铜进行皮蛋加工试验, 旨在提高皮蛋产品质量及食品安全性, 进一步丰富皮蛋产品, 优化和改进皮蛋加工工艺。

1 材料与方法

1.1 材料 新鲜鸭蛋, 来自湖北神丹健康食品有限公司种鸭厂, 共计 1 800 枚; 食盐, 江西省盐业集团公司; 氢氧化钠

(食用级), 天津市津华化工厂; 硫酸锌和硫酸亚铁(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 试验方案的制定。综合皮蛋加工的知识 and 皮蛋生产的实际经验, 选择皮蛋加工中的 3 个级别的合格鸭蛋(A 级 63~67 g/枚, B 级 56~63 g/枚, C 级 45~56 g/枚)、不同浓度氢氧化钠、不同硫酸锌浓度和硫酸亚铁浓度作为皮蛋加工的 4 个关键因素, 根据生产经验设定每个因素的水平区间, 按正交设计组成 4 因素 3 水平共 9 个试验组, 每组试验设置 2 个重复, 各组共计腌制鸭蛋 200 枚。正交试验设计见表 1。

表 1 L₉(3⁴) 正交试验因素水平设计

水平	因素			
	蛋质(A)	氢氧化钠 浓度(B) // %	硫酸锌 浓度(C) // %	硫酸亚铁 浓度(D) // %
1	A	4.2	0.1	0.1
2	B	4.4	0.2	0.2
3	C	4.6	0.3	0.3

1.2.2 皮蛋加工的工艺流程。照蛋→敲蛋→分级→下缸→灌料泡蛋→质检→出缸→洗蛋→晾蛋→成品。

1.2.3 皮蛋加工的料液配制。皮蛋料液配制: 根据配方要求, 分别加生石灰, 少量水充分溶解后, 加食盐、茶叶末和氢氧化钠, 搅拌后加水溶解并继续搅拌 15 min, 待料液晾凉后加入硫酸锌和硫酸亚铁, 充分搅拌后备用。

1.2.4 皮蛋腌制期间的管理。皮蛋腌制期间温度控制在 22℃左右, 湿度 75%~85%。腌制过程做好定期抽检工作, 第 1 次抽检在腌制的第 7 天(夏季稍早, 冬季稍晚), 主要观察皮蛋是否完全凝固。如经光透视有类似鲜蛋的红贴壳或轻度的黑贴壳, 说明正常。第 2 次抽检在一般在 15~20 d 进

基金项目 现代农业产业技术体系建设专项资金资助。
作者简介 蒲跃进(1977-), 男, 陕西咸阳人, 助理研究员, 从事蛋鸭育种及鸭蛋制品加工研究, E-mail: puyuejin@yeah.net。* 通讯作者, 研究员, 从事水禽产业产品加工研究, E-mail: ddjinpin@163.com。
收稿日期 2013-05-19

行。此时蛋白已凝固,表面光洁,呈淡棕色,蛋黄呈褐绿色。在 30 d 左右可进行第 3 次抽检,如光透视大部分呈蓝黑色,小头呈黄色或微红色;剥壳后蛋白凝固,且表面很光洁,不粘壳,呈棕黑色,蛋黄呈墨绿色,有淡黄色溏心,说明可以出缸。

1.2.5 检测指标及取样要求。皮蛋检测指标主要包括皮蛋成品率和皮蛋感官品质 2 个方面。皮蛋成品率:合格皮蛋的检测主要通过计算皮蛋成品率进行。

皮蛋成品率 = 合格皮蛋数/腌制总蛋数 × 100%

皮蛋感官品质: 包括皮蛋的色泽、黏度、弹性等。皮蛋感官指标检测的取样要求:各组随机选取皮蛋 6 枚,进行剖检。皮蛋成品率检测的取样要求:对所有腌制皮蛋进行照检。

2 结果与分析

2.1 无斑点皮蛋产品的感官品质 对各组皮蛋进行取样剖检,获得各试验组皮蛋剖检结果见表 2。

表 2 各组皮蛋感官检测结果

组别	感官性状		
	蛋白凝固状态	离壳性	口感
1	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	粘壳	微辣
2	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	较好	稍辣
3	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	碱伤和粘壳	微辣
4	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	较好	微辣
5	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	较好,些许粘壳	微辣
6	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	碱伤	微辣
7	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	较好	稍辣
8	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	碱伤	微辣
9	蛋白茶褐透明,完整光洁,硬度大,弹性好	碱伤和粘壳	微辣

由以上结果可以看出,各试验组皮蛋的蛋白凝固状态和口感差异不大,但各组间皮蛋离壳特性及口感存在差异,尤其是 9 个试验组的粘壳碱伤明显,仅 1 组、4 组、7 组不粘壳。

2.2 无斑点皮蛋成品率统计结果 在皮蛋腌制成熟后,分别对各组皮蛋进行照检测定,试验结果见表 3。对数据采用 SPSS11.0 软件进行统计分析,结果见表 4。

表 3 正交试验结果

试验号	蛋数//枚	因素				皮蛋成熟 时间//d	产品合格率//%	
		蛋质	氢氧化钠浓度//%	硫酸锌浓度//%	硫酸亚铁浓度//%		重复 1	重复 2
1	200	A	4.20	0.10	0.10	42	69	70
2	200	A	4.40	0.20	0.20	42	84	84
3	200	A	4.60	0.30	0.30	42	37	38
4	200	B	4.20	0.20	0.30	42	87	86
5	200	B	4.40	0.30	0.10	42	57	58
6	200	B	4.60	0.10	0.20	42	72	73
7	200	C	4.20	0.30	0.20	42	43	45
8	200	C	4.40	0.10	0.30	42	69	70
9	200	C	4.60	0.20	0.10	42	56	57

表 4 各因素统计结果

因素	水平	平均值	标准误	95% 置信区间	
				最低值	最高值
鸭蛋品质	A	0.637	0.003	0.629	0.644
	B	0.722	0.003	0.714	0.729
	C	0.567	0.003	0.559	0.574
氢氧化钠浓度	0.042	0.667	0.003	0.659	0.674
	0.044	0.703	0.003	0.696	0.711
	0.046	0.555	0.003	0.548	0.562
硫酸锌浓度	0.001	0.705	0.003	0.698	0.712
	0.002	0.757	0.003	0.749	0.764
	0.003	0.463	0.003	0.456	0.471
硫酸亚铁浓度	0.001	0.612	0.003	0.604	0.619
	0.002	0.668	0.003	0.661	0.676
	0.003	0.645	0.003	0.638	0.652

从数据结果看,各因素对皮蛋合品率的影响强弱顺序是鸭蛋

品质 B>A>C,氢氧化钠浓度 4.4% >4.2% >4.6%,硫酸锌浓度 0.2% >0.1% >0.3%,硫酸亚铁浓度 0.2% >0.3% >0.1%。对以上结果进行方差分析,结果见表 5。

表 5 成品率方差分析

项目	F	P
校正模型	916.159	0.000
截距	121 275.000	0.000
氢氧化钠浓度	586.091	0.000
硫酸锌浓度	2 407.364	0.000
硫酸亚铁浓度	79.636	0.000
鸭蛋品质	591.545	0.000

注:R² = 0.999(调整后 R² = 0.998)。

从表 5 的结果可以看出,4 个因素对于皮蛋合格率均有明显影响,各因素影响的主次顺序存在差别,按照主次顺序分别为:硫酸锌浓度 > 蛋质 = 氢氧化钠浓度 > 硫酸亚铁浓

度。根据最优水平组合选取原则(即高度显著因素选取最好水平,其余因素可综合工艺成本等具体选取),皮蛋加工的最佳组合应为:0.2%硫酸锌,蛋质B级,氢氧化钠浓度4.4%,硫酸亚铁0.2%。

2.3 皮蛋腌制最佳工艺配方的验证试验 按照上述皮蛋加工的最佳工艺配方进行3个重复共计6 000枚的腌制试验,结果各组试验皮蛋的成品率分别为86.0%、86.5%、87.0%,且蛋白弹性、硬度均较好。

3 结论与讨论

3.1 结论 以皮蛋成品率作为衡量指标,采用硫酸锌和硫酸铁代替硫酸铜能够生产出质量较好的皮蛋。该工艺加工皮蛋的最佳配方为:鸭蛋品质B级,氢氧化钠浓度4.4%,硫酸锌浓度0.2%,硫酸铁浓度0.2%。

3.2 讨论

3.2.1 关于锌铁法加工无斑点皮蛋的原因。乐立强等采用能谱扫描电子显微镜(SEM-DES),光电子能谱仪(XPS)和X射线衍射仪(XRD)等仪器的联用技术,对利用铜盐加工的皮蛋进行检测,初步确定皮蛋表面斑点成分为硫化铜^[4]。褚庆环认为,皮蛋加工的关键在于如何控制蛋内含碱量以适应于皮蛋转色成熟的需要,其中皮蛋表面黑色斑点起到了这种调节作用^[5]。采用硫酸锌和硫酸亚铁能加工出类似铜盐加工的皮蛋,但其皮蛋表面斑点数量较少且不明显,其原因可能是2种金属都发生了类似铅的反应,即金属盐离子先开始分别生成 ZnO_2^{2-} 、 FeO_2^{2-} ,而后与蛋白质分解产生的 S^{2-} 在皮蛋表面分别形成ZnS和FeS沉淀^[4]。尽管相对于CuS,ZnS和FeS的稳定性均较差,但锌铁合用仍能生产质量优良的皮蛋,显示锌铁混合具备正面的协同效应,且硫化锌本身为白色,这导致用锌铁盐加工的皮蛋等表面出现的斑点较少且不明显。

3.2.2 关于锌铁法皮蛋加工技术在生产中的应用。锌铁法加工皮蛋是在皮蛋代铅研究的基础上进行的技术升级,这种技术能替代传统硫酸铜加工工艺中出现的斑点问题,同时增加皮蛋中锌铁含量,极大地丰富了传统皮蛋类型,满足了皮蛋市场多元化的需求。

关于皮蛋的加工工艺,国内外学者对其从不同方面进行

了诸多的研究^[5-15]。但是,由于加工皮蛋用的锌盐和铁盐与传统皮蛋加工用铜盐相比有很大的差异,因此,采用锌铁法加工的皮蛋其防止碱液渗入的“堵眼”效果不强或者丧失“堵眼”,使得采用锌铁盐加工皮蛋对皮蛋加工过程中的温度、湿度、管理要求较传统的硫酸铜工艺高。因此,加工无斑点皮蛋首先要求具备良好的温湿度条件和成熟的皮蛋管理技术。同时,从中试结果来看,采用锌铁组合加工的皮蛋在42 d成熟,皮蛋弹性好,蛋壳表面无斑点,符合生产加工的需要,较好地满足了生产需要。

另外,在生产中发现,采用锌铁法加工的皮蛋在储藏期间存在产品保质期短,皮蛋容易变质,如出现蛋白溶解、蛋黄贴壳等问题,这直接影响了该方法在生产中的应用。因此,在此基础上进一步研究无斑点皮蛋的保质技术,将为锌铁法加工皮蛋的应用奠定坚实基础。

参考文献

- [1] 阎华.不同金属辅料对皮蛋加工品质的影响[J].江苏农业科学,2008(3):208-210.
- [2] 乔宇.全国严查“工业硫酸铜皮蛋”[N].健康报,2013-06-17(001).
- [3] 郝凤桐.问题皮蛋 工业硫酸铜惹的祸[N].健康报,2013-06-24(004).
- [4] 乐立强,马美湖.皮蛋表面斑点成分分析与形成机理的研究[C]//第八届中国单品科技大会论文集.武汉:华中农业大学出版社,2009.
- [5] 褚庆环.蛋品加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2007:69-88.
- [6] 阎华,沈秀容.不同加工工艺对皮蛋品质和重金属含量的影响[J].江苏农业科学,2012,40(9):260-261.
- [7] 涂勇刚,赵燕,徐明生,等.皮蛋加工过程中流变与凝胶特性的变化规律[J].食品科学,2012,33(19):21-24.
- [8] 卜红宇,马美湖.不同金属在皮蛋加工中代铅的研究[C]//第八届中国单品科技大会论文集.武汉:华中农业大学出版社,2009.
- [9] 于小丹.无铅皮蛋加工料液的配制与化学分析[J].现代农业科技,2008(12):301-302.
- [10] 黄琼,丁玲,吕峰.无铅鸡蛋皮蛋腌制工艺的优化[J].浙江农业学报,2011,23(4):812-817.
- [11] 张献伟,郭善广,蒋爱民,等.锌铜法加工无铅皮蛋技术[J].食品与机械,2011,27(2):149-152.
- [12] 刘忠良,彭光华,匡应新.以锌盐为主体盐分加工皮蛋的研究[J].食品与发酵工业,2003,29(7):93-94.
- [13] 汤钦林.锌法皮蛋加工技术的研究[J].食品工艺,2007,28(7):93-96.
- [14] 何铁剑.金属离子在皮蛋加工中作用的研究[J].江苏调味副食品,1991(1):7-12.
- [15] 吕峰,郑明锋,陈丽娇.梯度控温腌制无铅皮蛋工艺[J].福建农林大学学报:自然科学版,2005,34(4):527-530.

(上接第7658页)

参考文献

- [1] 中国标准化研究院.GB/Z 19579-2004《卓越绩效评价准则实施指南》[S].北京:中国标准出版社,2005.
- [2] 李镜,谷艳君,史新波,等.GB/T19000-2008质量管理体系基础和术语[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [3] 王佳音.小议在中小企业推广HACCP体系[J/OL].(2011-11-24)http://www.foodmate.net/haccp/a/lunwenji/1408.html.
- [4] 许仁溥.发芽糙米开发[J].粮食与油脂,2001,104(8):37-38.
- [5] 刘涛,孙洋,王静芬,等.大米和糙米乳饮料工艺条件的研究[J].食品工业科技,2008(10):164-166.
- [6] 曹永庆.核桃乳饮料的加工工艺及HACCP体系在其中的应用[J].农

- 产品加工,2010(1):75-77.
- [7] 郭巧玲.HACCP管理体系在菠萝澄清饮料加工中的应用[J].农产品加工,2009(12):84-85.
- [8] 全国质量专业技术人员职业资格考试办公室组织.质量专业综合知识[M].北京:中国人事出版社,2009:55-60,34-35.
- [9] 李仁良,田武,韩福荣,等.GB/Z 19579-2004《卓越绩效评价准则实施指南》附录A卓越绩效评价准则框架图与评分项分值[S/OL].(2004-08-30)http://www.doc88.com/p-07644132778.html.
- [10] GB/Z 19579-2004《卓越绩效评价准则实施指南》附录C卓越绩效评价准则评分系统和评分指南[S/OL].(2004-08-30)http://www.doc88.com/p-07644132778.html.