

皮蛋加工过程中流变与凝胶特性的变化规律

涂勇刚¹, 赵 燕², 徐明生¹, 杜华英¹, 唐 娇¹, 赵曼云¹, 李建科²

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045;

2. 南昌大学 生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047)

摘 要: 采用流变仪与质构仪测定皮蛋在加工过程中不同时期蛋白与蛋黄流变与凝胶特性, 研究其变化规律。流变分析结果表明: 皮蛋在腌制期间其蛋白表现为非牛顿假塑性流体特征, 其黏度随着剪切速率的增大而降低, 表现为剪切稀化流体; 蛋黄从非牛顿流体的胀塑性流体逐渐转变为假塑性流体, 其黏度随剪切速率的增大而明显降低。质构分析表明: 皮蛋加工过程中蛋白凝胶的硬度呈先增大, 后减小, 再略增大的趋势; 弹性呈先增大, 再减少, 然后保持不变的趋势。蛋黄凝胶的硬度呈先增大后基本保持不变的趋势; 弹性则呈先增大, 再略有下降的趋势。

关键词: 皮蛋; 蛋白; 蛋黄; 流变性质; 凝胶性质; 变化规律

Variations in Rheological and Gel Properties of Preserved Eggs during Processing

TU Yong-gang¹, ZHAO Yan², XU Ming-sheng¹, DU Hua-ying¹, TANG Jiao¹, ZHAO Man-yun¹, LI Jian-ke²

(1. College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

2. Engineering Research Center of Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract : The rheological and gel properties of egg white and yolk were determined using a rheometer and a texture analyzer at different stages during the processing of preserved eggs. Rheological analysis showed that preserved egg white was characteristic of a non-Newtonian and pseudoplastic fluid during processing, and its viscosity reduced with increasing shear rate, suggesting that it was a shear-thinning fluid. Egg yolk was transformed gradually from a non-Newtonian expanded plastic fluid into a pseudoplastic plastic fluid, and its viscosity distinctly reduced with increasing shear rate. Texture analysis showed that the hardness of egg white gel revealed an initial increase, and a sequential decrease, and then a final increase again during the processing of preserved eggs. The springiness of egg white revealed an initial increase followed by a decrease, and then remained stable. The hardness of egg yolk gel revealed an initial increase and then an unchanged level. The springiness of egg yolk exhibited an initial decrease and a final increase.

Key words : preserved egg; egg white; egg yolk; rheological property; gel property; change rule

中图分类号: TS253.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)19-0021-04

皮蛋是一种主要由碱腌制而成的、我国独创的大宗传统蛋制品。皮蛋色泽美观、营养丰富、风味独特、富有弹性, 且《医林纂要》等医学巨著皆记载其具有清凉、明目、平肝的功效, 深受国内外消费者的喜爱。目前, 对皮蛋的研究主要集中在无铅化技术、加工工艺及质量控制等方面^[1-6]; 但是有关皮蛋加工过程中金属调控、风味形成、强弹性蛋白凝胶形成、色泽形成、松花形成等的机理仍然未被阐明^[7]。

皮蛋凝胶性的强弱是衡量其质量优劣的一个重要指标。皮蛋凝胶的形成是化学方法(强碱)使蛋白质变性后聚集

的结果。皮蛋腌制过程中NaOH渗进蛋内, 作用于蛋白质等蛋内成分, 从而导致其发生物理化学变化以及凝胶化^[8-10]。

目前实际生产过程中虽然不必再使用铅, 但皮蛋蛋白质凝胶的形成仍然离不开铜等重金属的调控作用。国家标准中硫酸铜可作为添加助剂使用在皮蛋的加工中, 但过量的铜也会危害人体健康^[11]。鉴于此, 国家农业部曾拟取消硫酸铜在皮蛋加工中的应用, 但却遭到了皮蛋生产企业一致抵制, 因为取消后将很难生产出良好品质的皮蛋。由此可见, 开发无重金属添加的皮蛋加工新工艺势在必行。但是, 目前对皮蛋复杂的凝胶形成机理研

收稿日期: 2012-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(31101293; 31101321); 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室青年骨干研究基金项目(SKLF-QN-201113); 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室开放基金项目(SKLF-KF-201008)

作者简介: 涂勇刚(1979—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为蛋品科学。E-mail: tygy1212@yahoo.com.cn

究甚少,这已成为阻碍进一步开展皮蛋技术改进研究的瓶颈。

因此,本实验对皮蛋加工过程中蛋白、蛋黄流变及凝胶特性的变化规律进行研究,以期为研究皮蛋的质构形成机理与控制提供参考,从而为进一步开发无重金属添加的皮蛋提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸭蛋 江西农业大学后街菜市场;红茶 江西云林茶业有限公司;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;硫酸铜(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

RS-SST型流变仪 美国Brookfield公司;TEE32型质构仪 英国Stable Micro System公司;DK-S24型电热恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 皮蛋的腌制

配方(以质量分数计):氢氧化钠4.5%、硫酸铜0.4%、食盐4%、红茶末3%。

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。常温条件下腌制30d。

1.3.2 样品的处理

在皮蛋加工过程中第2、4、6、8、12、14、20、26天为腌制期,第32、38、44天为贮藏期,进行取样,小心分离蛋白蛋黄,形成凝胶之前进行流变性测定,平行测定3次。凝胶之后样品切成长宽高均为10mm的立方体小块进行质构分析,平行测定6次。

1.3.3 流变性的测定条件

在25℃测定皮蛋蛋白与蛋黄的流变性,测试时间为30s,剪切力范围为0~300s⁻¹,30个测试点数,转子型号为CC40。

1.3.4 凝胶性的测定条件

采用TPA质构分析模式,测试前速率1mm/s,测试速率2mm/s,测试后速率2mm/s,压缩比70%,恢复时间5s,触发力5g,探头型号为P/50。

2 结果与分析

2.1 不同腌制时期皮蛋蛋白流变性的变化

剪切力、剪切速率和黏度是流体流变性的主要研究参数。由于从腌制第8天起蛋白开始进入凝固阶段,不再进行流变性测试。因此,通过对腌制第0、2、4、6天的蛋白进行处理后再测其流变性,从而得到皮蛋腌制期蛋

白的剪切力、剪切速率和黏度之间的变化规律。

2.1.1 蛋白的剪切速率和剪切力之间的关系

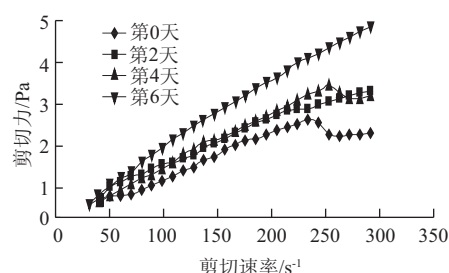


图1 不同腌制时间蛋白剪切速率和剪切力的关系

Fig.1 Relationship between shear rate and shear force of egg protein at different stages

由图1可知,第0~6天的蛋白均呈现出下凹的流变曲线,说明为假塑性流体^[12]。

根据图1曲线变化情况,对 $\tau = K\dot{\gamma}^n$ 的幂定律公式^[13]进行线性回归分析,求出稠度系数 K 和流型指数 n 值,见表1。第0~6天蛋白的 n 值均处于0~1之间,为假塑性流体^[12-13]。所以,从 n 值上也可推断在此阶段中蛋白均为非牛顿流体的假塑性流体。

表1 不同腌制时间蛋白的 K 和 n 值

Table 1 K and n values obtained for egg white as a pseudoplastic fluid at different stages

腌制时间/d	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	n	相关系数(R^2)
0	0.0250	0.8026	0.9469
2	0.0438	0.7434	0.9950
4	0.0208	0.8908	0.9868
6	0.0220	0.9401	0.9936

2.1.2 蛋白的剪切速率和黏度之间的关系

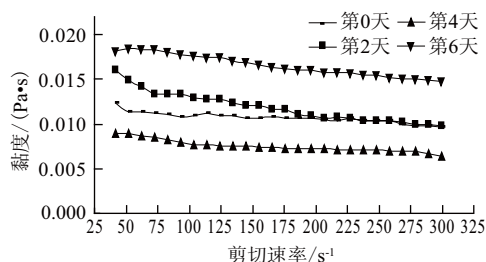


图2 不同腌制时间蛋白剪切速率和黏度的关系

Fig.2 Relationship between shear rate and viscosity of egg protein at different stages

由图2可知,第0~6天蛋白的黏度随着剪切速率的增加而逐渐减小,均表现为剪切稀化流体的特征^[12]。第6天蛋白的黏度最大,其次为第2天和第0天,第4天蛋白的黏度最小,总体呈现出先增大后减少再增大的趋势。腌制第2天蛋白的黏度比新鲜蛋白大,可能是由于此时的蛋白并未进入化清期,但在碱液的作用下发生了一定

的物理化学变化,导致其黏度有所增大,然后在碱不断进入的情况下,使得维持蛋白质分子特殊构象的次级键,如氢键、离子键、配位键及二硫键等受到破坏,使之不能维持原来的特殊构象,坚实的刚性蛋白质分子变为结构松散的柔性分子,从卷曲状态变为伸直状态,达到完全变性,原来的束缚水变成了自由水,游离出自由水^[8],因此在第4天黏度比新鲜鸭蛋白还低。由于第6天已接近凝固期,变性蛋白质分子组成的聚集体形成新的空间结构,使得吸附水的能力增大,溶液中的自由水又变成了束缚水,溶液黏度随之增大,因此蛋白在第6天黏度最大。

2.2 不同腌制时期皮蛋蛋黄流变性的变化

由于从腌制第14天起,中心蛋黄逐渐减少且黏度变大,流变难以测定其黏度。因此,通过对腌制0、2、4、6、8、10、12d的蛋黄样品进行处理,再测其流变性,从而得到蛋黄的剪切力、剪切速率和黏度之间的变化规律。

2.2.1 蛋黄的剪切速率和剪切力之间的变化

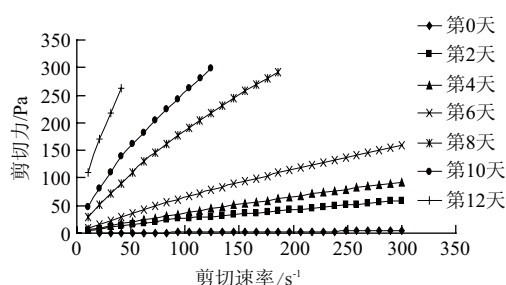


图3 不同腌制时间蛋黄剪切速率和剪切力的关系

Fig.3 Relationship between shear rate and shear force of egg yolk at different stages

由图3可知,第0天蛋黄的流变曲线较为平缓,但随着剪切速率的增大,曲线缓慢地向上弯,为胀塑性流体;第2~12天蛋黄呈现出向下弯的流变曲线,为假塑性流体。因此蛋黄最后呈现出假塑性流体的特征。

表2 不同时期蛋黄的K和n值

Table 2 K and n values obtained for egg yolk at different stages

腌制时间/d	K/(Pa·s ⁿ)	n	R ²
0	0.0118	1.0251	0.9824
2	0.7415	0.7684	0.9972
4	0.8209	0.8275	0.9988
6	1.2316	0.8572	0.9993
8	4.5627	0.8022	0.9989
10	8.6878	0.7359	0.9993
12	24.9290	0.6319	1.0000

根据图3曲线变化情况,对 $\tau = K\gamma^n$ 的幂定律公式进行线性回归分析,求出稠度系数K和流型指数n值,见表2。随腌制时间的延长,蛋黄溶液的K值明显增

大,说明溶液的表现黏度明显增加。在第0天蛋黄溶液的n值大于1,为胀塑性流体;而在第2~12天蛋黄溶液的n值均处于0~1之间,为假塑性流体,因此从n值上也可推断蛋黄从非牛顿流体的胀塑性流体转变为假塑性流体。

2.2.2 蛋黄的剪切速率和黏度之间的变化

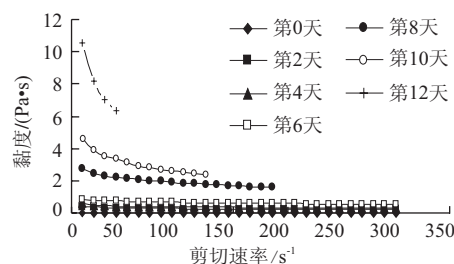


图4 不同腌制时间蛋黄剪切速率和黏度的关系

Fig.4 Relationship between shear rate and viscosity of egg yolk at different stages

由图4可知,随着剪切速率的增大,蛋黄的黏度在腌制第0~6天变化平稳,但是从第8天起,直至第12天,蛋黄的黏度发生了明显的下降现象,说明此时蛋黄溶液为剪切稀化流体。此外,随着腌制时间的延长,蛋黄黏度呈现一直增大的趋势。可能是由于随着腌制时期的增长,皮蛋逐渐进入凝固期,在碱液的作用下蛋黄发生理化变化而逐渐凝固,导致蛋黄的黏度在腌制后期逐渐增大。同时,从第8天起,测定曲线逐渐变短,主要是由于在后期随着碱液的浓度逐步渗入,变性蛋白分子继续凝聚,导致黏度过大所致。

2.3 不同加工时期皮蛋蛋白凝胶性的变化

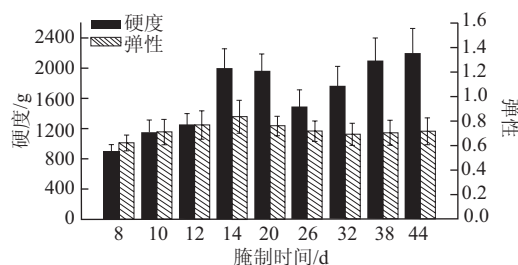


图5 不同腌制时间蛋白凝胶特性变化

Fig.5 Changes in gel properties of preserved egg white during processing

由于蛋白在第8天起开始凝固,因此,通过对加工时期第8、10、12、14、20、26、32、38、44天的蛋白样品进行处理,然后测其凝胶的硬度和弹性,结果见图5。皮蛋加工过程中蛋白的硬度从第8天的887.5g逐渐增大到第20天的1963g,但第26天突然下降到1487.5g,第32天后又增大到1763.2g,然后略为增大到第44天的2196.1g。总体上呈先增大,后减小,再略增大的趋势。皮蛋加工过程中弹性在第8~14天呈增大的趋势,第20天又开始下降,第26天后基本保持不变。出现上述变化规律可能是由于蛋白开始凝固后碱液继续渗透到其中,随着碱进入

量的增大,以及作用时间的增长,蛋白中蛋白质发生逐渐发生交联与强烈的变性,所以皮蛋的硬度与弹性相应的增大。Maria等^[14]认为凝胶特性的变化可能与蛋白质变性有关,蛋白质凝胶过程就是适度变性的蛋白质分子聚集形成一个有规则的蛋白质网状结构。另外,在腌制过程中硫酸铜添加助剂除了具有“堵孔”作用以外,可能还可以与带负电的蛋白质分子通过盐桥形成聚合物,从而对其凝胶形成产生直接促进作用^[15-18]。随着碱与蛋白质的作用时间延长,部分蛋白质将会发生降解生成肽与氨基酸,从而导致凝胶硬度与弹性下降^[10]。由于重金属的堵孔作用,使得后期碱液难以进入皮蛋中,没有碱的增加,以及部分碱渗透到蛋黄中,其碱量反而会下降,避免了过量的碱对蛋白凝胶的“碱伤”^[19],随着蛋内体系的稳定,从而其硬度又出现升高的趋势。

2.4 不同加工时期皮蛋黄凝胶性能的变化

对加工第8、10、12、14、20、26、32、38、44天的蛋黄样品进行了凝胶硬度与弹性的测定,结果见图6。

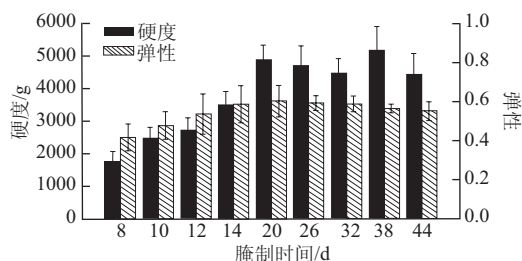


图6 不同腌制时间蛋黄凝胶特性变化

Fig.6 Changes in gel properties of preserved egg yolk during processing

由图6可知,蛋黄凝胶的硬度从第8~20天呈逐渐增大的趋势,20d达到最大值,然后保持平缓的趋势。弹性同样在第8~20天呈逐渐增大的趋势,第20天后又呈略有下降的趋势。由于在腌制前期,蛋黄中蛋白质开始变性,但不强烈,硬度小;随着后期的碱液逐步进入,蛋白质发生变性与交联,硬度增大;腌制后期,碱的进入量逐渐减少,蛋黄凝胶硬度也较稳定。后期部分蛋白质会发生降解形成一系列滋味物质与气味物质,这可能是导致蛋黄凝胶在后期下降的原因。

图5与图6对比发现,整个加工过程中蛋黄凝胶的硬度远高于蛋白的凝胶硬度,在腌制好并贮藏一段时间后(第44天)蛋黄凝胶硬度是蛋白硬度的2.03倍。但是蛋黄凝胶的弹性始终低于蛋白凝胶。这个可能是由于蛋黄与蛋清中化学组成不一样所导致,蛋清中除了水以外,主要为蛋白质,而且蛋白质种类丰富,达数百种,这些结构丰富的蛋白质在碱的作用下互相交联,为包含近约85%的水分提供了物质基础。皮蛋蛋白中主要为蛋白质与水形成的凝胶,而皮蛋蛋黄中还含有大量的脂肪(约30%),其存在可能会影响凝胶的弹性。皮蛋蛋黄的硬度高于蛋

白可能是因为蛋黄中的水分含量(50%)明显少于蛋白中。

3 结论

皮蛋在加工过程中在其凝固之前蛋白始终表现为非牛顿流体的假塑性流体与剪切稀化流体的特征;蛋黄则从非牛顿流体的胀塑性流体逐渐转变为假塑性流体,并且表现为剪切稀化流体的特征。在其凝固后,蛋白凝胶的硬度呈先增大,后减小,再略增大的趋势;弹性呈先增大,再减少,然后保持不变的趋势。蛋黄凝胶的硬度呈先增大、后基本保持不变的趋势;弹性则呈先增大,再略有下降的趋势。

参考文献:

- [1] 张黎利, 刘国庆, 汪爱民, 等. 不同金属盐组合腌制无铅皮蛋及其金属含量的测定[J]. 食品工业科技, 2010, 31(2): 189-192.
- [2] 阎华, 朱端卫. 铜、锌、铁在皮蛋加工中作用差异研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 164-167.
- [3] 阎华. 铜锌铁清料法加工皮蛋的比较研究[J]. 襄樊学院学报, 2004, 25(2): 46-49.
- [4] 汤钦林. 锌法皮蛋加工技术的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 93-96.
- [5] 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.
- [6] 黄琼. 无铅鸡蛋皮蛋腌制工艺优化的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2008.
- [7] 赵燕, 徐明生, 涂勇刚. 皮蛋加工相关机理研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(17): 472-475.
- [8] 马美湖. 蛋与蛋制品加工学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [9] 迟玉杰. 蛋制品加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- [10] WANG J, FUNG D Y C. Alkaline-fermented foods: a review with emphasis on pidan fermentation[J]. Critical Reviews in Microbiology, 1996, 22(2): 101-138.
- [11] 吴坤. 营养与食品卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 35-55.
- [12] 刘志明, 吴也平, 金丽梅. 应用物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [13] 李里特. 食品物性学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2001.
- [14] BABAJIMOPOULOS M, DAMODARAN S, RIZVI S S H, et al. Effects of various anions on the rheological and gelling behavior of soy proteins: thermodynamic observations[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31(6): 1270-1275.
- [15] GANASEN P, BENJAKUL S. Physical properties and microstructure of pidan yolk as affected by different divalent and monovalent cations[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(1): 77-85.
- [16] GANASEN P, BENJAKUL S. Chemical composition, physical properties and microstructure of pidan white as affected by different divalent and monovalent cations[J]. Journal of Food Biochemistry, 2011, 35(5): 1528-1537.
- [17] SHI L, ZHOU J, GUNASEKARAN S. Low temperature fabrication of ZnO: whey protein isolate nanocomposite[J]. Materials Letters, 2008, 62(28): 4383-4385.
- [18] HONGSPRABHAS P, BARBUT S. Structure-forming processes in Ca^{2+} -induced whey protein isolate cold gelation[J]. International Dairy Journal, 1997, 7(12): 827-834.
- [19] 张富新. 鸡蛋皮蛋加工中碱度的变化[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(10): 81-83.