

溇心皮蛋无铅新工艺的比较研究

黄水晶(浙江省金华商业学校, 浙江金华 321000)

摘 要 通过对“锌法”、“铜法”和“混合法”三种溇心皮蛋无铅新工艺的比较研究, 结果表明, 以“混合法”最为理想, 成品质量优良, 工艺稳定可靠。同时指出了“混合法”无铅新工艺必须注意的一些技术性问题。

关键词 无铅新工艺 比较试验 “混合法”

溇心皮蛋是我国历史悠久的名特食品, 也是我国传统的出口商品, 深受国内外消费者喜爱。但在传统工艺的配料中必须添加一定量的氧化铅, 致使成品皮蛋的含铅量过高。而铅对人体的危害已越来越引起人们的关注和忧虑, 严重影响着皮蛋的生产消费和外贸出口。国家早在 1981 年颁布的《蛋与蛋制品卫生管理办法》中就已明文规定: “皮蛋加工配料中氧化铅(黄丹粉, 密陀僧)的用量应通过工艺改革逐渐减少, 各地可根据情况由卫生和商业部门研究限期停止使用。”^[1]因此, 自 80 年代以来, 我国有关科技人员和生产厂家广泛致力于无铅溇心皮蛋的研究和生产, 先后研制出“锌法”、“铜法”和“混合法”等溇心皮蛋新工艺。但采用不同工艺生产的无铅皮蛋在品质上有着明显差异, 有的还存在某些缺陷和不足。为此, 笔者对这些新工艺进行了系统的比较试验和研究, 优化筛选出最佳的工艺方法和技术参数, 以指导实际生产。

1 实验材料与设备

1.1 鲜鸭蛋 购自金华市城郊养鸭场, 蛋体较大, 每 10 枚蛋重约 700g, 蛋质新鲜。

1.2 辅料 纯碱(Na_2CO_3)、生石灰(CaO)、食盐(NaCl)、氧化铅(PbO)、茶叶末、黄泥、谷壳等, 上述辅料取自当地皮蛋加工厂, 都符合皮蛋加工的要求。氧化铅的替代剂为: 氯化锌(ZnCl_2)、硫酸锌(ZnSO_4)和硫酸铜(CuSO_4), 均为浙江省兰溪化工试剂厂生产的化学纯。

1.3 实验设备及工具 陶瓷浸泡缸、工作台、称量用具、无毒塑料薄膜袋、木制照蛋器、搅拌铲、包蛋铲、盛蛋框。

2 实验方法

2.1 实验一

2.1.1 在编有 1、2、3、4 组号的陶瓷缸中, 按表 1 的配方用量, 用“冲制法”^[2]配制皮蛋浸泡料液。静置 24 小时, 测定 NaOH 浓度, 验料合格后待用。

表 1 实验一各组料液配方

组号	开水(kg)	生石灰(kg)	纯碱(g)	食盐(g)	茶叶末(g)	氧化铅(g)	硫酸铜(g)	氯化锌(g)	NaOH 浓度(%)
1	10	2	720	400	300	30			4.74
2	10	2	720	400	300		20		4.89
3	10	2	720	400	300			40	4.78
4	10	2	720	400	300		10	20	4.96

注: 为了叙述方便, 把加氧化铅的传统工艺称为“铅法”工艺, 以锌剂替代氧化铅的工艺称为“锌法”工艺, 以铜剂替代氧化铅的工艺称为“铜法”工艺, 同时添加铜剂和锌剂以替代氧化铅的工艺称为“混合法”工艺。

2.1.2 将经过照蛋和敲蛋等工序挑选的合格鲜鸭蛋分装 4 缸, 每缸 130 枚, 然后分别灌入第 1、2、3、4 组的料液浸泡, 至皮蛋成熟后出缸。浸泡成熟期为 3 月 29 日至 4 月 24 日, 历时 25 天, 室温为 $14.5^\circ\text{C}\sim$

19.5℃。

2.1.3 在鲜鸭蛋下缸浸泡的第 10 天、第 20 天及皮蛋成熟出缸时, 分别抽样(每组 3 枚), 检查各组皮蛋的变化和品质情况。

2.1.4 皮蛋成熟出缸后, 经选蛋、晾蛋和常规的品质检验, 用料泥包蛋, 外套无毒塑料薄膜袋密封贮藏, 存放 150 天后分别检验各组皮蛋的品质情况。

2.2 实验二

在编有 I、II、III、IV 组号的陶瓷缸中, 按表 2 的用量标准, 参照实验一的方法制得料液。然后再参照实验一的方法进行选蛋、下缸浸泡、成熟期检查和保质试验。浸泡成熟期 II 组和 III 组为 5 月 13 日至 6 月 3 日, 历时 20 天, I 组和 IV 组为 5 月 13 日至 6 月 17 日, 历时 34 天。期间室温为 16℃- 28.5℃。

表 2 实验二各组料液配方

组号	开水 (kg)	生石灰 (kg)	纯碱 (g)	食盐 (g)	茶叶末 (g)	氧化铅 (g)	硫酸铜 (g)	氯化锌 (g)	NaOH 浓度 (%)
I	10	2	680	450	200	30			4.39
II	10	2	680	450	200		20		4.46
III	10	2	680	450	200			40	3.90
IV	10	2	680	450	200		10	20	4.41

表 3 实验一浸泡第 10 天的皮蛋检查结果

组号	1	2	3	4
外观	+++	++++	+	++
离壳性	优	优	优	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 深黄色	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 浅黄色	一枚凝固, 完整光洁, 两枚未凝固	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 黄蓝色, 光泽最佳
蛋黄	表层凝固 4mm, 一枚溏心略有转色, 两枚溏心呈鲜蛋状	表层凝固 3~4mm, 溏心均呈鲜蛋状	一枚凝固 3mm, 两枚凝固 6~7mm, 溏心均呈鲜蛋状	表层凝固 4mm, 溏心略有转色, 色泽最佳
综合评分	96 分	85 分	不合格	100 分

表 4 实验一浸泡第 20 天的皮蛋检查结果

组号	1	2	3	4
外观	+++	++++	+	++
离壳性	优	良	差	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 茶色	两枚同 1 组, 一枚轻微“伤碱”	“伤碱”	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 两枚茶色, 一枚浅茶色
蛋黄	两层色环, 中等溏心, 黄绿色	两层色环, 两枚中等溏心, 浅黄绿色, 一枚大溏心, 橙黄色	三层色环, 质地较硬, 小溏心, 色泽深	两层色环, 中等溏心, 两枚墨绿色, 一枚浅黄绿色
综合评分	100 分	85 分	不合格	100 分

表 5 实验一浸泡第 25 天的皮蛋检查结果

组号	1	2	3	4
外观	+++	++++	+	++
离壳性	优	优	差	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 深茶褐色	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 茶褐色	液化, 严重“伤碱”	同 1 组
蛋黄	三层色环, 溏心适中, 已成熟	三层色环, 溏心适中, 色泽稍浅, 基本成熟	蜡黄, 坚硬, 溏心很小	三层色环, 溏心适中, 已基本成熟
口味	清香爽口, 稍有苦涩味, 滋味正常	苦涩味偏重	苦涩味重	同 1 组
综合评分	100 分	95 分	不合格	98 分

表 6 保质试验检查结果

组号	1	2	3	4
外观	+++	++++	+	++
离壳性	良	良	差	优
蛋白	黑褐色, 质地韧硬, 少量松花, 出现局部凹槽状缺损, 一枚烂头	两枚黑褐色, 一枚黄黑色, 质地韧硬, 多量松花	烂头, 松脆, 两枚转黄, 一枚黑褐色	黑褐色, 质地韧硬, 大量松花, 出现局部凹槽状缺损
蛋黄	色环明显, 墨绿色, 硬心	两枚同 1 组, 一枚淡黄色, 硬心	色环明显, 墨绿色, 实心	同 1 组
口味	清香爽口, 无苦涩味	基本同 1 组	苦涩味较重	同 1 组
综合评分	95 分	90 分	不合格	100 分

3 实验结果

3.1 实验一

鲜鸭蛋浸泡第 10 天、第 20 天、第 25 天(出缸)和保质试验的皮蛋检查结果分别见表 3、表 4、表 5 和表 6。外观栏主要指蛋壳表面黑色针尖状腐蚀孔的分布数量和明显程度, 用“+”的多少表示它们的差异性, “+”的个数越少表示其黑色针尖状腐蚀孔也越少或越不明显, 即蛋壳表面比较洁净美观。综合评分栏是对每组皮蛋各个项目的检查结果给予综合

评定和比较, 采用打分的方法表示各组间的相对总体差异性。

3.2 实验二

鲜鸭蛋浸泡第 10 天、第 20 天(Ⅱ、Ⅲ组出缸)和第 34 天(Ⅰ、Ⅳ组出缸)的皮蛋检查结果另见表 7、表 8 和表 9。由于第Ⅱ组和第Ⅲ组的成品质量明显较差, 因此仅对第Ⅰ组和第Ⅳ组的成品皮蛋参照实验一的方法进行保质试验, 试验结果与实验一相应的第 1 组和第 4 组基本相同。

表 7 实验二浸泡第 10 天的皮蛋检查结果

组号	I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
外观	+++	++++ 有黑色斑块	+	++ 有少量黑色斑块
离壳性	优	良	优	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 茶褐色	两枚同Ⅲ组, 一枚胶冻状“伤碱”	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 浅茶色	同Ⅲ组
蛋黄	表层凝固 3mm, 溏心略有转色	表层凝固 3~5mm, 转色较深	同Ⅰ组	同Ⅰ组
综合评分	100 分	85 分	100 分	100 分

表 8 实验二浸泡第 20 天的皮蛋检查结果

组号	I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
外观	+++	++++	+	+
离壳性	优	差	良	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 红茶色	红黄色, 严重“伤碱”	两枚同Ⅰ组, 一枚轻微“伤碱”	基本同Ⅰ组, 轻微“伤碱”
蛋黄	三层色环, 大溏心, 已转色	三层色环, 质地硬, 溏心小, 已成熟	三层色环, 溏心适中, 基本成熟	三层色环, 一枚小溏心, 两枚大溏心, 略有转色
综合评分	100 分	不合格	95 分	95 分

表 9 实验二浸泡第 34 天的皮蛋检查结果

组号	I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
外观	++++	+++ 有黑色斑块	+	++
离壳性	优	差	良	优
蛋白	完整光洁, 凝固好, 弹性好, 红茶色	一枚正常, 一枚化水, 一枚胶冻状	完整光洁, 红茶色, 质地较脆	同Ⅰ组
蛋黄	三层色环, 大溏心, 未成熟	三层色环, 蜡黄质硬, 色泽深	基本同Ⅰ组	三层色环, 溏心适中, 色泽美观已成熟
口味	清香爽口, 稍有苦涩味	苦涩味重	苦涩味较重	同Ⅰ组
综合评分	92 分	不合格	85 分	100 分

注: Ⅱ、Ⅲ两组于第 20 天出缸包泥, 本次检查去泥清洗后进行。

4 结论与分析

4.1 实验表明,“锌法”、“铜法”和“混合法”三种无铅工艺均能加工出溏心皮蛋。但“锌法”和“铜法”加工工艺不够稳定,受其他相关因素,尤其是气温的影响较大,成品质量难以保证。以“混合法”加工工艺最为理想,完全达到了溏心皮蛋的工艺要求,并且工艺简单易行,质量稳定可靠。笔者认为:因为氧化铅在皮蛋加工中的主要作用是形成难溶的铅化物沉积在蛋壳和壳膜上,堵塞孔隙,以限制料液中碱的过量渗入,防止产生“伤碱蛋”。若在皮蛋加工料液中添加一定量的铜盐或锌盐,则分别能形成难溶的铜化物和锌化物,也同样能沉积于蛋壳和壳膜上发挥类似的作用。^③所以铜盐和锌盐均能替代氧化铅,实现溏心皮蛋的无铅生产。但由于它们在溶解度、离子半径和所带电荷等方面的差异,“铜法”和“锌法”工艺对碱渗透的限制作用均不及“铅法”工艺。而“混合法”工艺同时添加了铜盐和锌盐,两者起到协同效应,对碱渗透的限制作用得到了加强,更好地满足了溏心皮蛋的工艺要求。

4.2 保质试验表明,成品皮蛋贮藏一定时间后,“混合法”工艺生产的无铅皮蛋蛋白中出现的“松花”要明显多于“铅法”工艺生产的含铅皮蛋。而皮蛋“松花”的多少标志着皮蛋的优劣,“松花”多的皮蛋蛋白质含量减少,相应的氨基酸含量增加,腥味降低,鲜味提高,也容易被人体消化吸收。^④因此可看出,“混合法”工艺生产的皮蛋质量要明显优于传统的“铅法”工艺。但“混合法”工艺生产的溏心皮蛋为何“松花”较多,其机理尚有待研究和探讨。

4.3 溏心皮蛋无铅新工艺的配料应适当降低纯碱的用量。实验表明,溏心皮蛋无铅工艺配料中的纯碱

用量应比“铅法”传统工艺减少 5%~6% 为宜。这样的配方降低了生产成本,也有利于改善溏心皮蛋的适口性,提高产品质量。

4.4 实验表明,作为氧化铅的替代剂,锌剂和铜剂均应选用它们的硫酸盐($ZnSO_4$ 和 $CuSO_4$)。笔者认为,这是由于硫酸锌和硫酸铜的溶解度较高,具有良好的分散性,还能与料液中的氢氧化钙 [$Ca(OH)_2$] 作用,产生难溶的硫酸钙($CaSO_4$) 沉积在蛋壳和壳膜上以堵塞孔隙,有利于限制碱的过量渗入。同时硫酸钙是蛋白质的凝固剂,若进入蛋内,则有助于蛋白的凝固变性。

4.5 成品皮蛋包泥密封贮藏 2 个月左右后,往往在蛋白表层出现局部凹槽状缺损,并逐渐扩大。其机理也有待研究和探讨。

4.6 “混合法”工艺以适量的锌盐和铜盐替代了对人体有毒害作用的氧化铅,而锌和铜是人体必需的微量元素,尤其以谷物为主食的我国,缺锌现象比较普遍^⑤,食用“混合法”工艺生产的无铅皮蛋不但消除了铅元素的危害,还能补充人体对锌元素的需要,堪称为一种保健食品,具有良好的发展前景。

参考文献

- 1 河北省食品研究所等 中国食品标准资料汇编 中国食品出版社, 1987, 201
- 2 高真 蛋制品工艺学 中国商业出版社, 1992, 143
- 3 周永昌等 蛋与蛋制品工艺学 中国农业出版社, 1995, 90~93
- 4 刘仪初, 张世安 蛋品加工技术 农业出版社, 1990, 7
- 5 刘选芳, 邹庆 无铅鹌鹑皮蛋新工艺探讨及其与鸭皮蛋营养成分比较 食品工业科技, 1994, 29

A Comparative Study on Some New Technologies for Pb Free Preserved Eggs

Huang Shuipin

ABSTRACT A comparative study among three new processes for Pb free preserved eggs, the Zn salt adding method, the Cu salt adding method and the mixed method, was carried out. The result indicated that the mixed method was the best, with a high quality end-product and reliable technology. Some technological points for attention with the process are clarified by the author.

KEY WORD Pb free new technology; comparative experiment; mixed method