

以铜代铅加工溏心皮蛋易出现大溏心

商业部食品检测所 李树青 北京市蛋品加工厂 张梅

摘要

皮蛋又名松花蛋,是我国著名的特产食品之一,倍受消费者青睐。在皮蛋生产中,特别是溏心皮蛋的传统工艺中,在配料里加入0.2—0.4%的氧化铅,以使产品质量好,成品率高。由于铅是对人体有害的重金属,长期食用会引起慢性积累性中毒,所以近几年来,许多厂家采用硫酸铜代替氧化铅生产溏心皮蛋,并得以成功地工业化生产。然而在加铜工艺中容易出现蛋黄凝固层薄(一般5—6mm厚)的情况,使产品呈大溏心、不成型、易发臭、变质等现象,此种现象在高温季节尤为严重。

南北方采用铜盐法加工溏心皮蛋的普遍特征是蛋白弹性好,碱味比用铅加工的小,刚出缸的蛋即可食用(用铅加工的皮蛋出缸后一般都要放二周左右才能食用,否则涩口)。蛋黄凝固层薄,尤其在高温季节,普遍为5—6mm厚。如果长期自然放置,蛋黄凝固层与溏心脱离,中间出一层灰绿色液体(工艺上称作痒水),此种蛋易发臭变质。

如果在低温季节,少加些铜,降低料液碱度,所泡皮蛋可达到有铅皮蛋的质量水平。综合这些特征及加工工艺特点,不难看出造成用铜加工溏心皮蛋出现大溏心的直接原因是蛋内碱不足及碱向蛋内渗透的速度不合适所致。为了确定造成蛋内碱不足的原因,即为了解决这一溏心大的问题,我们根据铅、铜在溏心皮蛋加工中的作用机理^[1],采用定量法研究比较铅和铜在生产过程中对皮蛋质量所起的作用。实验结果表明,分别使用由铅和铜配制的料液浸泡皮蛋,在相同时间内蛋壳和膜上的铅、铜含量相差较大,它们的含量曲线变化趋势也相差较大,表现出了铅和铜对皮蛋质量控制方面的显著差异。特别是在13—35天时,壳膜上的铅含量逐渐下降,而铜含量逐渐上升,并且在18—25天的7天里猛增234ppm。在13—25天时,料液中的铅含量下降,铜含量上升。在整个浸泡过程中,料液中氢氧化钠含量逐渐下降。

根据上述实验结果,为防止加铜工艺皮蛋易出现大溏心,我们采用二次浸泡法,比

产品是稳定的。

日本石谷氏指出,梭状芽孢杆菌(*lostridium botulium*)生长最低水份活性值0.94,沙门氏菌(*Salmonella*)为0.93,一般细菌0.91,嫌气金黄色葡萄球菌(*Staptthylococcus*)为0.880,好气性金黄色葡萄球菌为0.850,这与上面的实验结果是一致的。

无骨非加热火腿的水份活性(0.850~0.900)和非加热萨拉米香肠的水活性值(0.850~0.870)低于梭状芽孢杆菌、沙门氏菌和一般细菌生长的最低水份活性值,故这些细菌在上述非加热肉制品中的生长繁殖受到抑

制。但为什么好气性金黄色葡萄球菌的生长最低水份活性值在0.850,它的生长繁殖也受到抑制呢?这是因为非加热肉制品的各种抑制因素(Au、pH、含氧量、亚硝酸盐等)起作用的缘故,特别是在后期,水份活性值起着主导作用,但是其它因素同时也起到相辅相成的作用,例如,火腿中pH值的下降,含氧量的减少等等。这样,对无骨非加热火腿和萨拉米香肠的微生物稳定性增强了。虽然这两种肉制品水份活性值没有低于好气性金黄色葡萄球菌的生长最低水份活性值0.850,却有效地抑制了此菌的生长繁殖。

较有效地解决了这一问题。即将鲜鸭蛋先在3.5%NaOH的料液中浸泡到蛋白和蛋黄都达到工艺要求后,抽出料液,灌入2%NaOH的含铜料液,使蛋转色成熟。此法可较方便地用于工业生产。

材料与方 法

材料:

皮蛋泡制所需各种原材料均由北京市食品加工厂提供,分析用试剂、仪器均由商业食品检测所实验室提供。

实验方法:

1. 样品蛋的制备方法与实验研究方法:为了使所测数据更接近生产实际,制备样品蛋时完全采用工业生产材料和加工方法,在工厂的加工车间浸泡加铅、加铜和不加任何重金属的三种样品蛋。浸泡过程中多次采取样品,观察蛋内质变化,测定壳膜上和料液中的铅、铜含量,测定料液中的碱度变化,并且分析这些数据,发现这四者之间的相关性。实验用料液成份见表1。

表1. 实验料液成分

	鸭蛋 (枚)	NaOH (%)	NaCl (%)	茶末 (%)	PbO (%)	CuSO ₄ (%)
1	120	3.5	4	4	—	—
2	120	5.1	4	4	0.15	—
3	120	4.6	4	4	—	0.5

2. 取样方法:采用随机取样方法,每种样品取5枚蛋,供分析用。因为蛋的个体差异较大,所以每个蛋都单独进行各项指标的测定,而不采用5枚蛋混合后做一次测定。料液的取样方法是,用长移液管取缸中15—20cm处的上清液。取样时间为0, 6, 13, 18, 25, 35天。

3、样品的处理方法

(1) 蛋壳和膜的消化:将样品蛋用去离子水清洗干净、擦干,剥下壳(每一枚蛋的壳和膜为一个样品)放入已恒重的称量瓶中(蛋内容物分别放在盘中供内质变化观察用),称重后放在95℃—105℃的烘箱中干

燥至恒重。将干壳膜在研钵中研细,混匀,称取0.500g细粉于100ml三角瓶中,加入5ml 4:1的HNO₃—HClO₄溶液,待壳膜粉中的无机盐全部溶解后,加入约20ml去离子水,加热到蛋膜完全消化,如果水少可再补加20ml,继续加热到溶液呈无色或淡黄色时,停止加热,冷到室温,用去离子水定容到100ml。

(2) 料液的消化:准确吸取1.0ml料液于100ml三角瓶中,加入4:1的HNO₃—HClO₄,其余步骤同壳膜消化。

4、样品测定

(1) 铅含量的测定按GB5009.12—85《食品中铅的测定方法》中的原子吸收光谱法测定。

(2) 铜含量的测定按GB5009.13—85《食品中铜的测定方法》中的比色法测定。

(3) 料液中碱度的测定方法:取1.0ml料液,加入适量(约30ml)蒸馏水,滴入2—3滴酚酞指示剂,用0.1000N的HCl标准溶液滴定到无色,记下消耗的HCl的体积数V₁,再加入3—5滴甲基橙指示剂,继续用HCl滴定到桔红色,记下消耗的HCl体积数V₂,按下式计算NaOH的百分浓度。

$$\text{NaOH}(\%) = \frac{[V_1 - (V_2 - V_1)] \cdot N_{\text{HCl}}}{1000} \times 40 \times 100$$

结果与讨论

对用含铅和含铜的料液浸泡的皮蛋在整个加工过程中,从下述四个指标进行定性、定量地分析比较:1、蛋内质变化,包括蛋白凝固程度、弹性、颜色,蛋黄凝固层厚度、颜色;2、蛋壳和膜上的铅、铜含量;3、料液中铅、铜含量;4、料液中碱度变化。二种样品蛋的分析比较数据表明这四者之间有密切的相关性。分析结果分别见表2和表3。对不加任何重金属的蛋只做内质变化观察,供比较用,结果见表4。壳膜上的铅、铜含量变化曲线和料液中铅、铜含量变化曲线分别见图1和图2。

表2. 用铅加工的皮蛋四项指标观察分析结果

浸泡时间	内质变化		壳膜铅含量(ppm)						料液	
	蛋白	蛋黄	平均	1	2	3	4	5	铅含量(ppm)	碱度(%)
0	透明半流体	粘稠半流体	0.2	0	0.19	0.19	—	0.20	966	5.13
6天	凝固	凝固2mm	79	83	48	70	76	114	166	4.25
13天	凝固浅黄色	凝固5mm	311	321	252	474	221	285	592	3.69
19天	凝固黄色	凝固7mm	226	173	290	360	137	169	474	3.32
25天	凝固深黄色	凝固10mm	185	289	222	185	118	113	615	2.27
35天	凝固茶色	凝固13mm	137	252	147	103	44		522	1.22

表3. 用铜加工的皮蛋四项指标观察分析结果

浸泡时间	内质变化		壳膜铜含量(ppm)						料液	
	蛋白	蛋黄	平均	1	2	3	4	5	铜含量(ppm)	碱度(%)
0天	透明半流体	粘稠半流体	0.2	0	0.19	0.20	0.20	0	368	4.56
6天	凝固	凝固2mm	71	89	74	53	75	91	348	3.63
13天	凝固浅黄色	凝固5mm	78	73	74	81	67	98	44	2.83
19天	凝固黄色	凝固6mm	92	121	80	74	91	96	100	2.55
25天	凝固深黄色	凝固6mm	329	272	364	354	352	287	120	1.86
35天	凝固茶色	凝固6mm	380	202	475	425	444	154	154	1.20

表4. 不加任何重金属的皮蛋内质变化情况

时间	6天	13天	18天	25天	35天
蛋白	凝固	凝固浅黄色	凝固深黄色	液化, 半浅红色	全部液化, 深红色
蛋黄	凝固2mm	凝固5mm	凝固7mm	凝固15mm	完全凝固死心

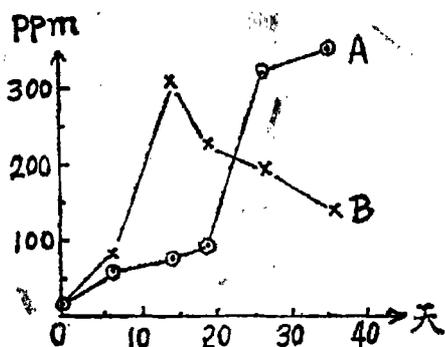


图1. 壳膜上铅、铜含量变化

A. 壳膜上铜含量变化
B. 壳膜上铅含量变化

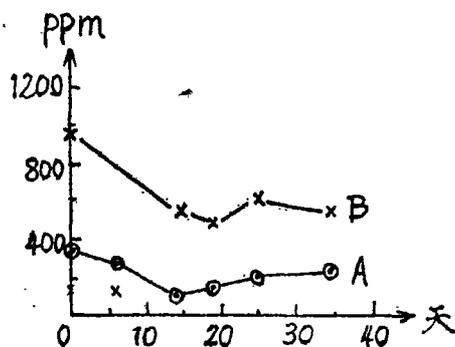


图2. 料液中铅、铜含量变化

A. 料液中铜含量变化
B. 料液中铅含量变化

从表2、3、4的实验结果可以看出,在13天以前,三种样品蛋的内质变化基本一致,蛋白都是凝固完全,呈浅黄色,蛋黄凝固厚度为5毫米,内层略带绿色。而18~25天时,三种蛋则出现显著差异,有铅蛋内质变化正常,蛋白仍弹性好,呈深黄色,蛋黄凝固7—10毫米,并有一半凝固转为绿色;加铜的蛋,蛋白弹性好,呈深黄色,蛋黄凝固厚度仅为6毫米,明显地表现出碱不足的现象;不加任何重金属的蛋在18天时蛋白胶体开始变软,呈深黄色,蛋黄凝固厚度7毫米,蛋黄凝固接近完全,表现为蛋内碱过量。到35天时三种蛋基本维持各自状态,有铅的蛋顺利地变为合格的皮蛋;含铜的蛋虽已变为皮蛋,但溏心过大,成型差;而不加任何重金属的蛋则变为废品。这些现象还说明碱向蛋内的渗透速度各不相同,如果以有铅蛋为标准进行划分,则加铜后,使碱向蛋内的渗透速度在18—25天显著下降,不加重金属的蛋则显著加快,这两者都未能很好地适应皮蛋加工工艺的需要,正如老师傅们所讲,加工溏心皮蛋在12天时看变化趋势,在18天时即能看出是否能做出合格皮蛋。这显然表明有一个相对适宜的碱向蛋内的渗透速度问题。早在1983年时,我们即在溏心皮蛋形成机理中提出碱向蛋内的最佳渗透速度的概念,并用它很好地解释了皮蛋在加工过程中出现的一系列正常和非正常现象。^[1]

影响溏心皮蛋生产有四个主要因素:1.鲜蛋质量;2.加工温度;3.料液碱度;4.料液中重金属含量。在前三者都选择合适的条件下,铅和铜二种不同的重金属和其用量对蛋的影响结果是:铅以恰当的控制作用,按加工过程的需要限制碱向蛋内的渗透速度,以适应蛋内需碱量的要求^[1]。而铜的控制作用则不能完全适应工艺需要,表现为加工初期作用很弱,而一旦起作用就象合上水闸一样,一下把碱向蛋内的渗透速度控制得很小,这些是大量研究实验和工业生产实践所

证实的。但铜的这种特性作用尚未作过更详细的研究及定量分析。我们对壳膜上铜含量分析结果很好地解释了铜的这种特殊作用。即在18—25天的一周时间里铜含量净增234ppm(从92增加到326),以后仍在增加,这就造成对蛋壳气孔堵塞过严,使蛋内碱度不足,从而使蛋黄呈大溏心状态。而且铜、铅在壳膜上的堵塞有差异。铜主要集中在壳的气孔上,而铅在使用生石灰料液时大多集中在壳和膜之间,气孔上量很少,如果使用工业火碱料液,则铅在壳的气孔上的存留量增加,这些已有显微照片证明。另外铜在壳膜上的大量存留主要是由铜的化学性质所决定,即铜在氢氧化钠溶液中的溶解量远比铅少,但当蛋在料液中浸泡一定时间后由于料液中氨基酸、蛋白质含量增加,它们与铜形成络合物,提高了铜的溶解度,增加了铜向蛋内渗透的量,同时硫化铜的溶度积常数的 pK_{sp} 为35.2,比铅的27.9高8个数量级,这就是为什么在加工的某一段时间里铜会在壳膜上急骤增加的原因。

本次实验中铅在壳膜上的存留量变化曲线同工业生产有些差异,即铅在壳膜上的量一般呈缓慢增加趋势,而实验结果是呈下降趋势,这可能是料液碱度偏高所致,此方面有待进一步研究。

结 论

为在工业生产中解决含铜皮蛋的大溏心问题,根据实验结果,我们将鲜鸭蛋先泡在不含重金属的料液中(NaOH 为3.5%),待蛋白凝固好,蛋黄凝固到7—8mm时(一般在15—20天),将料液抽出,灌入含2% NaOH 和0.5%铜的料液中转色成熟。此种处理方法在浸泡到35~40天时全部变为合格皮蛋,蛋白呈茶褐色,有松花,蛋黄凝固厚度10—13mm,并呈墨绿色,这种方法可方便地用于工业生产。

参 考 文 献

- 1.李树青,“松花蛋加工理论探讨”,

叙府糟蛋加工技术

四川进出口商品检验局 朱 曜

糟蛋是我国民间鸭蛋制品之一，以四川宜宾生产的叙府糟蛋最著名，相传已有一百多年历史。清朝同治年间，叙府（现今的宜宾市）有一位大夫每年要蒸制窖酒（当地叫醪糟酒），习惯放进几个鸭蛋，以延长窖酒的存放时间。后来发现经过窖酒浸泡过的鸭蛋，蛋壳软化，蛋白蛋黄色泽美观，味道鲜美，风味别具一格。其工艺经过不断改进，特别是解放以来，在加工工艺上又作了总结提高，使糟蛋加工更加科学化，并且在加工工艺和产品质量方面制订了叙府糟蛋企业标准。现在叙府糟蛋已进行批量生产，年产30余万枚，除畅销全国，还远销到港澳、日本、东南亚等地。

一、叙府糟蛋加工工艺

1. 原料准备

加工糟蛋的原料是鸭蛋，投入生产的鸭蛋，先必须经过质量检验，剔除次劣蛋和破损蛋，然后进行清洗，晾干后，使用350ppm的二氯异氰尿酸钠（商品名称TC—101）水溶液消毒三分钟，用清水冲洗残留消毒液，待晾干后备用。鸭蛋经过这样处理的目的，主要使蛋壳上污染的微生物杀灭掉，特别是蛋壳上的沙门氏菌必须杀死，才可使用。

为了使配料均衡地浸入蛋内，发生理学变化，应将鸭蛋进行分级，即按每千枚重量分为：

一级鸭蛋（ $\geq 75\text{kg}$ ）、二级鸭蛋（ $\geq 70\text{kg}$ ）、三级鸭蛋（ $\geq 65\text{kg}$ ）、四级鸭蛋（ $\geq 60\text{kg}$ ）、五级鸭蛋（ $\geq 55\text{kg}$ ）。

成品可以按等级分装和销售。

2. 辅料配制

糟渍鸭蛋的辅助材料配方如下：

鸭蛋	150枚
甜醪糟（又称酒糟）	5kg
红砂糖	1kg
白酒	1kg
食盐	1.5kg
陈皮	25g
花椒	25g

以上材料混合拌匀后备用。

3. 击蛋破壳

材料准备好后，首先将蛋壳击破，以便使配料中的有关成分，特别是甜醪糟成分易于渗入蛋内。击破蛋壳的方法，即左手持蛋，右手持竹片，对准蛋的侧面，从蛋的大头部分轻轻敲击，直至小头，使壳破裂。然后将蛋转过来（转半周），仍在蛋的侧面，

《肉类研究》1988年1、2期

2. 董际璇编《溏心皮蛋的加工与检验》

3. GB5009，食品卫生标准 检验方法理化部分

4. 周国良、肖天哨编《松花蛋生产》

5. 高真编《蛋与蛋制品的生产技术》

6. 王阶标、胡志芳、于莉“氧化铅在溏心皮蛋生产中的作用机理的探讨”，《食品科学》1984年1期

7. 朱英“无铅方法加工溏心皮蛋”《肉

类研究》，1989年1期

8. 任祖伊、胡剑峰编著《鲜蛋加工与贮存技术》

9. 武汉大学编《分析化学》

10. 天津轻工学院编《食品生物化学》

11. 季佩芳，“无铅溏心皮蛋的试制”

《安徽农学院报》87·14（2）

12. 陈季明，“无铅溏心皮蛋加工”，《广西农学院报》1988·7（3）

13. 《禽蛋乳品加工技术》