

贵州三穗特色黄皮蛋无铅腌制过程中 色泽及蛋黄凝固度变化分析

陈颜红¹, 王修俊¹, 徐雯¹, 刘林新¹, 杨丽平¹, 于沛¹, 聂黔丽¹, 杨万云², 姚碧琼², 冯廷萃³

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵州贵阳 550025)

(2. 三穗县农业农村局, 贵州三穗 556500) (3. 镇远县名城食品厂, 贵州镇远 557700)

摘要:为了探究无铅腌制过程中皮蛋色泽及蛋黄凝固度变化,以黄皮蛋无铅腌制工艺为基础,用硫酸铜与硫酸锌复配剂代替氧化铅,探究铜锌复配液浓度、铜锌复配比、腌制温度、NaOH浓度、腌制时间对皮蛋色泽、蛋黄凝固度的影响。结果表明:腌制温度、NaOH浓度和腌制时间为主要影响因素,并在主要因素的研究基础上得到皮蛋色泽、蛋黄凝固度以及感官品质最佳的特色黄皮蛋腌制条件为:铜锌复配液浓度0.40%、铜锌复配比为1:2、腌制温度15℃、NaOH浓度4%、腌制时间18 d。该腌制条件下,皮蛋的蛋黄凝固度为0.85、蛋清白度值(w)为30.15、蛋黄白度值(w)为46.72,此时皮蛋呈半透明的黄色、凝胶完整、软硬适中、具有光泽性。皮蛋品质优秀,感官评分为81.35、综合评分为0.92。综上所述,该研究为无铅腌制皮蛋的生产提供了理论基础。

关键词:皮蛋; 无铅腌制; 色泽; 蛋黄凝固度

文章篇号: 1673-9078(2021)04-180-188

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.4.0822

Changes in Color and Extent of Yolk Coagulation of Characteristic Yellow Preserved Eggs of Sansui in Guizhou during Lead-free Curing

CHEN Yan-hong¹, WANG Xiu-jun¹, XU Wen¹, LIU Lin-xin¹, YANG Li-ping¹, YU Pei¹, NIE Qian-li¹,
YANG Wan-yun², YAO Bi-qiong², FENG Ting-cui³

(1.School of Liquor and Food Engineering, Guizhou Provincial Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmacy, Guizhou University, Guiyang 550025, China) (2.Agricultural and Rural Bureau of Sansui County, Sansui 556500, China) (3.Mingcheng Food Factory of Zhenyuan County, Zhenyuan 557700, China)

Abstract: In order to study the changes in the color and coagulation extent of preserved eggs during lead-free curing process and on the basis of the lead-free curing technology for yellow preserved eggs, the copper sulfate-zinc sulfate compound was used in the place of lead oxide, and the effects of the concentration of Cu-Zn compound solution, the Cu-Zn ratio, the curing temperature, the NaOH concentration and the curing time on the color and coagulation degree of preserved egg yolks were investigated. The results showed that the curing temperature, NaOH concentration and curing time were the main influencing factors, and on the basis of studying the main factors, the optimum curing conditions for yielding characteristic yellow preserved eggs with the most desirable color, yolk coagulation extent and sensory quality were: concentration of copper-zinc compound solution, 0.40%; copper-zinc ratio, 1:2; curing temperature, 15 ℃; NaOH concentration, 4%; curing time, 18 days. Under such curing conditions, the coagulation extent of the preserved egg yolk was 0.85, the whiteness (W) of egg white was 30.15, and the whiteness (W) of the yolk was 46.72. The preserved egg was translucent yellow, the gel was intact with moderate softness and

引文格式:

陈颜红,王修俊,徐雯,等.贵州三穗特色黄皮蛋无铅腌制过程中色泽及蛋黄凝固度变化分析[J].现代食品科技,2021,37(4):180-188

CHEN Yan-hong, WANG Xiu-jun, XU Wen, et al. Changes in color and extent of yolk coagulation of characteristic yellow preserved eggs of Sansui in Guizhou during lead-free curing [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(4): 180-188

收稿日期: 2020-09-01

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2017]2555); 三穗县科技项目([2016]003); 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2016]2537号); 中央引导地方科技发展专项基金(黔科中引地[2018]4020号); 贵州省科技计划项目(黔科合成果[2020]1Y025)

作者简介: 陈颜红(1996-),女,硕士研究生,研究方向:食品加工与安全

通讯作者: 王修俊(1965-),男,教授,研究方向:食品安全、食品发酵技术

hardness and glossy appeal. The quality of the preserved egg was excellent, with a sensory score of 81.35 and comprehensive score of 0.92. In summary, this research provides a theoretical basis for the production of lead-free preserved egg.

Key words: preserved egg; lead-free pickling; color; extent of egg yolk coagulation

贵州特色三穗鸭是中国地方四大名鸭之一，三穗鸭蛋与市售鸭蛋相比，蛋白质营养价值更高、脂肪酸比例更贴近人体需求。并且三穗鸭蛋中 Ca、Zn、Mg 等多种矿物质含量较高，有利于皮蛋腌制过程中金属硫化物沉淀量的提高，并减少金属盐腌制剂的添加^[1-3]。

皮蛋是我国传统蛋制品。皮蛋中不饱和脂肪酸含量丰富，氨基酸比例平衡，易被人体消化吸收^[4]。在传统皮蛋在腌制工艺中通常采用氧化铅为腌制剂，基于重金属“堵孔”作用，氧化铅能在皮蛋腌制后期调控碱进入蛋体，从而控制蛋白和蛋黄凝胶性能。蛋黄内的硫化铅与硫氨基和二硫基两种活性物质结合使皮蛋形成类黑色或茶褐色^[5-8]。但铅是对人体健康有害的金属元素，会导致人体铅中毒，尤其危害儿童的智力发育^[9,10]。

皮蛋色泽和凝胶的形成离不开金属的调控作用^[11-15]。本研究团队前期基于皮蛋的堵孔理论，将金属盐组合应用并替代氧化铅，探究不同金属盐腌制剂种类及浓度对皮蛋品质的影响，研究发现采用硫酸铜与硫酸锌复配腌制剂，所得皮蛋品质优秀，Pb、Cu、Zn 含量均符合国标 GB/T 9694-2014 皮蛋中优级皮蛋的感官和食品中污染物限量要求，且合格率 100%^[16-18]。随着消费者对食品安全与感官品质要求的提高，皮蛋的色泽及品质改善将成为我国传统蛋制品产业发展的关键技术。

试验在本研究团队前期研究成果的基础上，采用硫酸铜与硫酸锌复配剂代替氧化铅，研究在无铅腌制的过程中影响皮蛋色泽、蛋黄凝固度及品质的变化，在此基础上进一步探究黄皮蛋无铅腌制过程中关键技术控制点，确定特色黄皮蛋最佳无铅腌制工艺并应用于实践。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验原料及试剂

三穗鲜鸭蛋，三穗县翼羽鸭业公司；氯化钠（食品级）、氢氧化钠（分析纯）、硫酸铜（分析纯）、硫酸锌（分析纯），天津市瑞金特化学品有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

BS-30KA 磁力搅拌器，上海友声衡器有限公司；

SH220 恒温培养箱，济南海能仪器有限公司；FA2002B 电子精密天平，上海越平科学仪器有限公司；HP-213E 色差仪，上海临嘉科教仪器有限公司；HH-1 数显恒温水浴锅，上海浦东物理光学仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 单因素试验设计

每 30 枚鲜鸭蛋为一组，配制腌制剂重：鲜蛋重 =1:1，各配料添加浓度按配制腌制剂总量百分比计进行单因素试验，并进行相关检测，对皮蛋色泽及蛋黄凝固度进行分析研究。

1.2.1.1 复合腌制剂铜锌复配比的影响

通过实验团队前期试验探究^[18]，选择 CuSO₄ 与 ZnSO₄ 进行复配，设置铜锌复配质量比为 0:1、1:1、1:2、1:3、2:3，配制 NaOH 浓度为 4.5%、铜锌复配液浓度为 0.4% 的皮蛋腌制剂，置于 15 ℃下腌制 18 d。

1.2.1.2 铜锌复配液添加浓度的影响

设置铜锌复配液浓度梯度为 0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%，配制 NaOH 浓度为 4.5%、铜锌复配比为 1:1 的皮蛋腌制，置于 15 ℃下腌制 18 d。

1.2.1.3 皮蛋腌制温度的影响

配制 NaOH 浓度为 4.5%，铜锌复配液浓度为 0.4%，铜锌复配比为 1:1 皮蛋腌制剂，分别置于 5、10、15、20、25 ℃温度梯度下腌制 18 d。

1.2.1.4 氢氧化钠浓度的影响

设置 NaOH 浓度梯度为 3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%，配制铜锌复配液浓度为 0.4%，铜锌复配比为 1:1 的皮蛋腌制剂，置于 15 ℃下腌制 18 d。

1.2.1.5 皮蛋腌制时间的影响

配制 NaOH 浓度为 4.5%，铜锌复配液浓度为 0.4%，铜锌复配比为 1:1 的皮蛋腌制剂，置于 15 ℃下，分别腌制鲜鸭蛋 14、16、18、20、22 d。

1.2.2 三穗特色黄皮蛋无铅腌制工艺正交试验设计

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factor levels of orthogonal experiments

因素	水平		
	1	2	3
A 腌制温度/℃	5	10	15
B NaOH 浓度/%	4.0	4.5	5.0
C 腌制时间/d	14	16	18

表 2 皮蛋感官评分标准

Table 2 Sensory evaluation criteria for preserved eggs

评价指标	评价标准	评分
蛋黄凝固 20%	蛋黄具有溏心或小溏心	14~20
	蛋黄具有溏心稍大或硬心	7~13
	蛋黄具有大溏心或死心	0~6
蛋清凝胶 25%	蛋清凝胶完整, 弹性、手感适中	18~25
	蛋清凝胶允许不完整, 弹性较差, 手感偏硬或偏软	9~17
	蛋清凝胶允许不完整, 弹性差, 松软无形	1~8
皮蛋色泽 30%	蛋清凝胶不完整, 融头现象严重或化汤	0
	蛋体金黄透明, 有光泽, 颜色均一	26~30
	蛋体暗黄透明, 有光泽, 颜色均一	21~25
皮蛋风味 25%	蛋体暗黄半透明, 光泽度较差, 颜色较为均一	11~20
	蛋体暗黄/暗红/黑色不透明, 或颜色明显分布不均	0~10
	具有皮蛋应有的气味与滋味, 无异味, 不苦、不涩、不辣	18~25
皮蛋风味 25%	具有皮蛋应有的气味与滋味, 无异味, 略带碱味	9~17
	具有皮蛋的气味和滋味, 无异味, 碱味较重, 影响风味	1~8
	缺少皮蛋应有的风味, 主要是碱味和腐败的臭味	0

在以上单因素试验的基础上, 选取腌制温度(A)、NaOH 浓度(B)、腌制时间(C)三个主要因素, 按 L₉(3⁴) 正交表进行正交试验, 以皮蛋感官、蛋黄凝固度的综合评分为评价指标, 利用极差和方差分析确定特色黄皮蛋的最佳无铅腌制工艺。正交试验因素水平表如表 1。

1.2.3 皮蛋蛋黄凝固度测定

采用重量法进行蛋黄凝固度测定, 测定皮蛋蛋黄的总重量(G₁), 取出溏心后测定已经凝固蛋黄重量(G₂)^[19]。

$$\text{蛋黄凝固度} = \frac{G_2}{G_1}$$

1.2.4 皮蛋色差测定

将皮蛋切成 1 cm 的立方体, 室温下用色差仪测定样品色度^[20]。其中 a 值由小至大表示绿色至红色; b 值由小至大表示蓝色至黄色; L 值 0~100 表示全黑至全白。白度值(W)按下列公式计算所得。

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{\frac{1}{2}}$$

1.2.5 感官评分标准

参照 GB/T 9694-2014 皮蛋^[21], 组织 10 名食品相关专业品评人员分别对蛋黄凝固度、蛋清凝胶、皮蛋色泽、风味等四个方面进行感官评分, 具体评分标准见表 2。

1.2.6 皮蛋综合评分方法

参照 GB/T 9694-2014 皮蛋, 并结合黄皮蛋的产品特异性, 设定感官评分、蛋黄凝固度、蛋清白度值、

蛋黄白度值为综合评价指标, 权重分别为 0.3、0.2、0.25、0.25。

由于各因素指标取值范围不同, 为了消除纲量影响, 需要在计算时对各指标值进行模糊变换, 再进行正交试验极差和方差分析^[22]。按下式, 将指标 C 换算成[0,1]区间内的分数值:

$$r_i = \frac{C_i - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}}$$

式中: r_i 为指标模糊变换后分值; C_i 为测定指标值; C_{min} 为测定指标最小值; C_{max} 为测定指标最大值。令指标模糊分值分别为 r_{感官}、r_{凝固度}、r_{蛋清白度值}、r_{蛋黄白度值}。综合评分公式为:

$$Z = r_{\text{感官}} * 0.30 + r_{\text{凝固度}} * 0.20 + r_{\text{蛋清白度值}} * 0.25 + r_{\text{蛋黄白度值}} * 0.25$$

1.2.7 数据处理

实验数据采用 Excel 2019 和 SPSS 24.0 软件进行分析处理。

表 3 铜锌复配比对皮蛋色泽及蛋黄凝固度的影响

Table 3 Effect of copper-zinc compounding ratio on preserved

铜锌比	egg color and yolk coagulation		
	蛋黄白度/W	蛋清白度/W	蛋黄凝固度
0:1	47.98±2.80 ^a	20.11±1.69 ^b	0.86±0.01 ^a
1:1	44.36±1.47 ^b	20.29±1.08 ^b	0.74±0.06 ^b
1:2	46.59±2.07 ^a	26.19±2.69 ^a	0.78±0.01 ^b
1:3	43.64±0.60 ^b	20.30±3.87 ^b	0.73±0.05 ^b
2:3	41.66±0.64 ^c	20.98±3.09 ^b	0.71±0.04 ^b

注: a、b、c 表示相同测定指标, 不同实验组之间存在的显著性差异 (p<0.05), 下同。

表 4 铜锌复配比对皮蛋感官评分的影响

Table 4 Effect of copper-zinc compound ratio on sensory evaluation of preserved eggs

铜锌比	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
0:1	13.15±1.77 ^a	16.30±1.81 ^b	22.80±2.21 ^a	15.45±1.47 ^b	67.70±3.74 ^b
1:1	15.00±2.37 ^a	15.90±1.74 ^b	21.05±2.78 ^b	16.15±2.54 ^b	68.10±4.99 ^b
1:2	16.03±1.77 ^a	18.65±1.23 ^a	23.50±1.50 ^a	19.20±1.51 ^a	77.38±3.94 ^a
1:3	14.50±3.56 ^a	16.95±3.22 ^b	20.30±2.23 ^b	16.50±3.27 ^b	68.25±6.27 ^b
2:3	14.10±2.99 ^a	16.25±3.86 ^b	20.60±2.11 ^b	15.90±3.60 ^b	66.85±8.15 ^b

表 5 指标模糊变换及产品综合评分

Table 5 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

铜锌比	感官评分模糊变换	蛋黄凝固度模糊变换	蛋清 W 模糊变换	蛋黄 W 模糊变换	综合评分
0:1	0.08	1.00	0.00	1.00	0.47
1:1	0.12	0.20	0.03	0.43	0.19
1:2	1.00	0.47	1.00	0.78	0.84
1:3	0.13	0.13	0.03	0.31	0.15
2:3	0.00	0.00	0.14	0.00	0.04

2 结果与讨论

2.1 复合腌制剂铜锌复配比对皮蛋品质的影响

复合腌制剂铜锌复配比对皮蛋色泽及品质的影响, 试验结果如表 3、表 4, 模糊变换评分见表 5。

由表 3 和表 4 可知, 皮蛋腌制剂铜锌复配比对皮蛋蛋黄色差、蛋清色差及感官评分影响较小, 当铜锌复配比为 0:1 时, 皮蛋凝固性最好, 但是皮蛋风味欠缺, 致使感官评分较低, 仅为 67.7。当铜锌复配比为 1:2 时, 皮蛋 W 值较高, 且与 0:1 组无显著差异, 蛋黄凝固度为 0.78, 仅次于 0:1 组, 皮蛋风味最佳, 整体感官评分最高, 为 77.38。

由表 5 可知, 复合腌制剂铜锌复配比对皮蛋品质有一定影响, 当铜锌比为 1:2 时, 综合评分最高, 为 0.84 分。在 0:1 条件下综合评分为 0.47, 主要表现蛋黄凝固度变换值较高, 但综合评分偏低。其他三组综合评分均低于 0.2, 表明在其他比例条件下难以腌制出品质优良的皮蛋, 故而确定复合腌制剂铜锌复配比为次要影响因素, 复合腌制剂最佳铜锌复配比为 1:2。

2.2 铜锌复配液添加浓度对皮蛋品质的影响

铜锌复配液添加浓度对皮蛋色泽及品质影响分析结果见表 6 和表 7, 模糊变换评分见表 8。

由表 6 可知, 随着不同铜锌复配液浓度升高, 蛋黄 W 值逐渐升高, 当铜锌复配液浓度为 0.70% 时, 蛋黄 W 值最高, 为 48.24。而当复配液浓度为 0.40% 和

0.50% 时, 皮蛋蛋黄凝固度最好, 为 0.79。

由表 7 所示, 不同复配液浓度下, 皮蛋的整体感官有较大差异, 当复配液浓度为 0.40% 时, 皮蛋外观清洁完整、蛋清凝胶完整软硬适中、色泽金黄、具有良好的皮蛋风味, 整体感官评分为 83.90, 显著高于其他各组。

由表 8 可知, 当复配液浓度为 0.40% 时, 其综合评分最高, 为 0.75。试验结果表明, 复配液浓度对皮蛋色泽及蛋黄凝固度影响较小, 故而确定铜锌复配液添加浓度为次要影响因素, 并根据皮蛋色泽、蛋黄凝固度、感官评分等 3 个指标模糊变换综合评分, 确定铜锌复配液最佳添加浓度为 0.40%。

表 6 铜锌复配液浓度对皮蛋色泽及蛋黄凝固度的影响

Table 6 Effect of copper-zinc compound solution concentration

on preserved egg color and yolk coagulation

浓度/%	蛋黄白度/W	蛋清白度/W	蛋黄凝固度
0.3	44.42±1.13 ^c	23.15±3.60 ^a	0.73±0.06 ^{ab}
0.4	45.31±0.9 ^{bc}	22.48±2.80 ^a	0.79±0.03 ^a
0.5	45.90±1.42 ^b	20.28±2.65 ^a	0.79±0.01 ^a
0.6	45.92±1.98 ^b	20.06±1.33 ^a	0.72±0.04 ^b
0.7	48.24±1.06 ^a	20.51±3.66 ^a	0.71±0.03 ^b

2.3 腌制温度对皮蛋品质的影响

腌制温度对皮蛋色泽及品质影响分析结果见表 9 和表 10, 模糊变换评分见表 11。

由表 9 可知, 腌制温度对皮蛋色差及蛋黄凝固情况有显著影响, 在 5~25 °C 范围内, 温度越高, 蛋黄凝固程度越好。腌制温度为 5、10、15 °C 时, 皮蛋蛋黄具有较好的亮度, 皮蛋整体呈金黄色; 在 20、25 °C

时, 皮蛋亮度较差, 整体呈暗黄色。就白度值 (W) 而言, 较低温度条件下腌制所得皮蛋白度值较高, 色泽感官接受度更好。由表 10 可知, 10 ℃ 条件下腌制

所得蛋黄凝固、蛋清凝胶、皮蛋色泽均为最优, 整体感官评分为 78.53, 显著高于其他温度组腌制所得皮蛋。

表 7 铜锌复配液浓度对皮蛋感官评分的影响

Table 7 Effect of copper-zinc compound solution concentration on sensory evaluation of preserved eggs

浓度/%	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
0.3	14.15±1.69 ^b	18.55±1.05 ^b	21.30±1.03 ^a	19.00±0.97 ^{ab}	73.00±2.15 ^b
0.4	16.80±1.42 ^{ab}	21.85±1.60 ^a	25.35±2.60 ^a	19.90±2.38 ^a	83.90±5.39 ^a
0.5	13.70±2.45 ^{ab}	15.15±1.60 ^c	17.55±5.02 ^b	16.30±2.03 ^c	62.70±7.85 ^d
0.6	13.85±2.30 ^{ab}	17.15±3.50 ^b	23.20±3.93 ^a	17.55±3.41 ^{bc}	71.75±10.07 ^c
0.7	12.25±2.20 ^a	14.8±3.64 ^{bc}	16.60±5.21 ^b	12.75±2.97 ^d	56.40±6.64 ^e

表 8 指标模糊变换及产品综合评分

Table 8 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

浓度/%	感官评分模糊变换	蛋黄凝固度模糊变换	蛋清 W 模糊变换	蛋黄 W 模糊变换	综合评分
0.3	0.60	0.25	1.00	0.00	0.48
0.4	1.00	1.00	0.78	0.23	0.75
0.5	0.23	1.00	0.07	0.39	0.38
0.6	0.56	0.13	0.00	0.39	0.29
0.7	0.00	0.00	0.15	1.00	0.29

表 9 腌制温度对皮蛋色泽及蛋黄凝固度的影响

Table 9 Effect of temperature on the color of preserved eggs and the degree of yolk coagulation

温度/℃	蛋黄白度/W	蛋清白度/W	蛋黄凝固度
5	42.29±2.29 ^b	27.99±1.64 ^a	0.69±0.03 ^d
10	41.92±2.43 ^b	24.46±1.83 ^b	0.76±0.02 ^{bc}
15	46.59±2.07 ^a	27.02±2.14 ^a	0.78±0.01 ^{bc}
20	39.42±1.00 ^c	16.83±1.31 ^c	0.78±0.03 ^c
25	38.29±1.87 ^c	12.01±0.61 ^d	0.82±0.00 ^a

表 10 腌制温度对皮蛋感官评分的影响

Table 10 Effect of temperature on sensory evaluation of preserved eggs

温度/℃	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
5	15.55±1.55 ^b	17.98±1.95 ^a	22.35±1.63 ^c	16.25±1.12 ^b	72.13±2.62 ^b
10	17.40±1.20 ^b	18.83±1.16 ^a	25.40±1.73 ^a	16.90±1.41 ^b	78.53±2.02 ^a
15	16.75±1.43 ^{ab}	18.50±1.70 ^a	23.70±1.38 ^b	18.80±1.64 ^a	77.75±3.19 ^a
20	13.15±1.89 ^a	15.13±2.32 ^b	14.85±1.84 ^d	17.70±1.89 ^a	60.83±6.17 ^c
25	13.15±1.55 ^a	14.78±1.11 ^b	10.55±1.57 ^e	18.23±1.36 ^a	56.7±3.42 ^d

表 11 指标模糊变换及产品综合评分

Table 11 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

温度/℃	感官评分模糊变换	蛋黄凝固度模糊变换	蛋清 W 模糊变换	蛋黄 W 模糊变换	综合评分
5	0.71	0.00	1.00	0.48	0.58
10	1.00	0.54	0.78	0.44	0.71
15	0.96	0.69	0.94	1.00	0.91
20	0.19	0.69	0.30	0.14	0.30
25	0.00	1.00	0.00	0.04	0.21

由表 11 可知, 不同温度条件下, 皮蛋各检测指标经模糊变换后, 所得综合评分存在明显差异, 15 ℃ 条

件下所得综合评分最高为 0.91。主要由于腌制温度变化会影响 OH- 渗透速率, 当使得蛋清中的 OH- 含量过

高或过低时，会导致蛋清不能凝固或本已凝固的蛋白质被降解、水化，出现了完全液化现象^[23]。故而确定腌制温度为重要影响因素，并根据皮蛋色泽、蛋黄凝固度、感官评分等3个指标模糊变换综合评分，确定最佳腌制温度为15℃。

2.4 氢氧化钠浓度对皮蛋品质的影响

氢氧化钠浓度对皮蛋色泽及品质影响分析结果见表12和表13，模糊变换评分见表14。

表12 氢氧化钠浓度对皮蛋色泽及蛋黄凝固度的影响

Table 12 Effect of NaOH concentration on preserved egg color and yolk coagulation

浓度/%	蛋黄白度/W	蛋清白度/W	蛋黄凝固度
3.5	42.83±1.32 ^{bc}	32.04±2.21 ^a	0.70±0.04 ^a
4.0	46.55±2.14 ^a	28.75±3.97 ^b	0.77±0.08 ^a
4.5	46.59±2.07 ^a	23.94±2.43 ^c	0.78±0.01 ^a
5.0	41.67±1.58 ^c	24.65±3.23 ^c	0.78±0.05 ^a
5.5	44.15±3.52 ^b	19.11±2.16 ^d	0.72±0.04 ^a

由表12可知，不同NaOH浓度条件下，蛋清及蛋黄色差均有显著差异，而蛋黄凝固度无显著差异。在

表13 氢氧化钠浓度对皮蛋感官评分的影响

Table 13 Effect of NaOH concentration on sensory evaluation of preserved eggs

浓度/%	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
3.5	14.40±2.36 ^b	17.70±2.70 ^b	21.95±2.70 ^c	15.60±3.59 ^d	69.65±7.86 ^c
4.0	16.08±1.80 ^{ab}	18.65±2.46 ^b	23.48±3.75 ^{bc}	19.00±2.60 ^{bc}	77.20±8.48 ^b
4.5	18.40±1.35 ^{ab}	21.70±2.56 ^a	25.93±2.43 ^a	21.90±2.79 ^a	87.93±7.76 ^a
5.0	17.51±2.33 ^{ab}	20.90±1.86 ^a	25.44±2.92 ^{ab}	20.50±2.33 ^{ab}	84.35±6.57 ^a
5.5	16.50±1.57 ^a	19.40±1.60 ^{ab}	23.60±2.68 ^{bc}	17.55±2.61 ^c	77.05±3.66 ^b

表14 指标模糊变换及产品综合评分

Table 14 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

浓度/%	感官评分模糊变换	蛋黄凝固度模糊变换	蛋清W模糊变换	蛋黄W模糊变换	综合评分
3.5	0.00	0.00	1.00	0.24	0.31
4.0	0.41	0.88	0.75	0.99	0.73
4.5	1.00	1.00	0.37	1.00	0.84
5.0	0.80	1.00	0.43	0.00	0.55
5.5	0.40	0.25	0.00	0.50	0.30

表15 腌制时间对皮蛋色泽及蛋黄凝固度的影响

Table 15 Effect of pickling time on preserved egg color and yolk coagulation

时间/d	蛋黄白度/W	蛋清白度/W	蛋黄凝固度
14	47.63±1.39 ^a	24.31±2.94 ^c	0.69±0.01 ^d
16	46.59±2.07 ^a	26.19±2.69 ^b	0.78±0.01 ^{bc}
18	44.35±1.39 ^b	28.99±1.1 ^a	0.76±0.01 ^c
20	44.00±1.92 ^b	26.98±1.38 ^b	0.79±0.02 ^b
22	-	-	0.82±0.01 ^a

3.50%~5.50%氢氧化钠浓度范围内，皮蛋整体呈金黄色。且随NaOH浓度升高，蛋黄W与蛋清W值整体呈下降趋势。这一变化趋势和王晓润等^[24]的研究几乎一致。

由表13可知，皮蛋感官评分受NaOH浓度影响差异性较大，其中Na4.5与Na5.0各项感官评分较高，其感官评分分别为87.93和84.35，显著高于其他组。NaOH浓度过低时，皮蛋凝胶、色泽及风味形成较差，特定的NaOH浓度有利于皮蛋蛋清凝胶及皮蛋特殊风味的形成。

由表14可知，不同NaOH浓度条件下，皮蛋各检测指标经模糊变换后，所得综合评分存在明显差异，其中Na4.5所得综合评分最高为0.84。在腌制液中加入的铜锌复配液与NaOH反应形成可溶性的强碱弱酸盐，并与蛋白在碱性条件下形成金属硫化物，沉积在蛋壳气孔中，使气孔逐渐缩小形成相应的硫化物堵塞蛋壳气孔。NaOH浓度过低，皮蛋凝胶、色泽及风味形成较差，过高易导致皮蛋的碱味加重，影响皮蛋品质。故确定腌制剂NaOH浓度为重要影响因素，并根据皮蛋色泽、蛋黄凝固度、感官评分3个指标模糊变换综合评分，确定最佳NaOH浓度为4.5%。

表13 氢氧化钠浓度对皮蛋感官评分的影响

Table 13 Effect of NaOH concentration on sensory evaluation of preserved eggs

浓度/%	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
3.5	14.40±2.36 ^b	17.70±2.70 ^b	21.95±2.70 ^c	15.60±3.59 ^d	69.65±7.86 ^c
4.0	16.08±1.80 ^{ab}	18.65±2.46 ^b	23.48±3.75 ^{bc}	19.00±2.60 ^{bc}	77.20±8.48 ^b
4.5	18.40±1.35 ^{ab}	21.70±2.56 ^a	25.93±2.43 ^a	21.90±2.79 ^a	87.93±7.76 ^a
5.0	17.51±2.33 ^{ab}	20.90±1.86 ^a	25.44±2.92 ^{ab}	20.50±2.33 ^{ab}	84.35±6.57 ^a
5.5	16.50±1.57 ^a	19.40±1.60 ^{ab}	23.60±2.68 ^{bc}	17.55±2.61 ^c	77.05±3.66 ^b

2.5 腌制时间对皮蛋品质的影响

腌制时间对皮蛋色泽及品质影响试验结果如表15、表16，模糊变换评分见表17。腌制22 d时，皮蛋蛋清出现较大幅度融头，故而无法取样测定色差。如表15所示，腌制时间对皮蛋色泽及蛋黄凝固度有较大影响，随腌制时间增长，其蛋黄凝固度逐渐上升。14~16 d时，皮蛋色泽发生显著变化。且在14~20 d内，皮蛋整体色泽均表现为金黄色。如表16所示，不同腌制时间对皮蛋品质有较

大影响。腌制 16 d 时, 皮蛋感官评分为 78.48, 且各项感官指标均高于其余 4 组。腌制 14 d 时, 皮蛋色泽较好, 风味值略低。主要因为腌制时间较短, 风味物质形成不完全, 导致感官较低。腌制 16 d 后, 皮蛋蛋清凝胶感官评分逐渐降低, 整体感官评分随之降低。主要原因因为蛋清凝胶刚形成时, 结构紧密, 硬度过大, 导致感官评分

较低; 随后腌制碱液继续渗入, 蛋清凝胶被部分破坏, 硬度适当降低, 其感官评分升高; 较长腌制时间致使腌制碱液过量渗入, 蛋清凝胶破坏分解严重, 皮蛋感官评分大幅下降。如表 17, 不同腌制时间中, 皮蛋各检测指标经模糊变换后, 所得综合评分存在明显差异。腌制 16 d 时综合评分最高, 为 0.72。故最佳腌制时间为 16 d。

表 16 腌制时间对皮蛋感官评分的影响

Table 16 Effect of pickling time on sensory evaluation of preserved eggs

时间/d	蛋黄凝固	蛋清凝胶	皮蛋色泽	皮蛋风味	总分
14	14.15±2.21 ^c	15.40±2.82 ^b	22.35±1.50 ^b	16.70±1.45 ^b	68.60±5.34 ^c
16	16.20±1.87 ^b	18.45±2.33 ^a	24.73±3.10 ^a	19.10±1.12 ^a	78.48±5.71 ^a
18	17.35±1.68 ^{ab}	17.70±3.28 ^a	23.25±2.43 ^b	16.95±1.43 ^b	75.25±4.73 ^b
20	12.75±1.90 ^{ab}	13.30±3.10 ^c	19.45±1.82 ^c	15.45±2.11 ^c	60.95±5.19 ^d
22	8.00±2.06 ^{abc}	2.20±1.67 ^d	18.40±1.35 ^c	14.40±1.27 ^d	43.00±3.11 ^e

表 17 指标模糊变换及产品综合评分

Table 17 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

时间/d	感官评分模糊变换	蛋黄凝固度模糊变换	蛋清 W 模糊变换	蛋黄 W 模糊变换	综合评分
14	0.72	0.00	0.00	1.00	0.47
16	1.00	0.69	0.40	0.71	0.72
18	0.91	0.54	1.00	0.10	0.65
20	0.51	0.77	0.57	0.00	0.45
22	0.00	1.00	-	-	0.20

表 18 正交试验测定结果

Table 18 Orthogonal test results

实验组	A 腌制温度	B NaOH 浓度	C 腌制时间	感官评分	蛋黄凝固度	蛋清 W	蛋黄 W
1	1	1	1	60.70±2.62 ^e	0.72±0.02 ^a	25.24±1.44 ^d	41.46±0.79 ^{bc}
2	1	2	2	59.10±3.42 ^e	0.79±0.02 ^{bc}	28.2±1.31 ^c	41.06±1.52 ^c
3	1	3	3	67.40±3.38 ^c	0.79±0.03 ^b	27.49±0.32 ^c	39.03±0.51 ^d
4	2	1	2	69.45±2.74 ^c	0.84±0.02 ^{ab}	28.26±1.00 ^c	42.43±1.70 ^{bc}
5	2	2	3	78.85±2.23 ^b	0.82±0.05 ^{ab}	32.44±0.37 ^a	41.61±1.27 ^{bc}
6	2	3	1	63.20±3.11 ^d	0.74±0.02 ^{cd}	30.52±0.57 ^b	41.83±0.60 ^{bc}
7	3	1	3	81.35±2.64 ^a	0.85±0.03 ^a	30.15±3.44 ^b	46.72±2.20 ^a
8	3	2	1	60.55±3.71 ^e	0.79±0.01 ^{bc}	26.42±2.86 ^{cd}	46.97±2.19 ^a
9	3	3	2	78.25±5.39 ^b	0.82±0.03 ^{ab}	25.43±2.09 ^d	42.81±1.57 ^b

2.6 正交试验分析结果

时间为正交因素。正交实验表和试验方差分析结果见表 18、19、20。

由表 19 可知, 对腌制温度 (A)、NaOH 浓度 (B)、腌制时间 (C) 三个因素进行正交优化试验, 所得最优腌制条件组合为 A₃B₁C₃, 该条件下所得皮蛋综合评分最高, 为 0.92, 且感官、蛋黄凝固度均为最高。三个因素的主次关系依次为: 腌制时间 (C) > 腌制温度 (A) > NaOH 浓度 (B), 即腌制时间对皮蛋综合影响最大, 腌制温度次之, NaOH 浓度对皮蛋综合评分影响最小。由表 20 方差分析结果可知, 腌制温度 (A) 对皮蛋综合评分具有显著影响, 而 NaOH 浓度 (B)

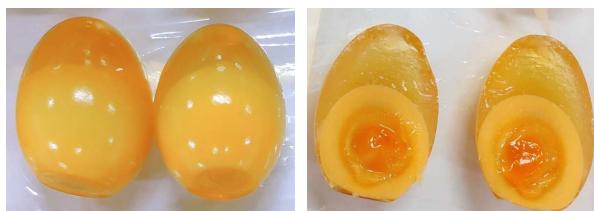


图 1 最优三穗特色黄皮蛋

Fig.1 Best Sansui Yellow Egg

通过以上单因素试验及分析论证, 确定皮蛋腌制过程中三个重要因素: 腌制温度、NaOH 浓度和腌制

和腌制时间(C)对皮蛋综合评分影响不显著。综上所述,确定A₃B₁C₃组合为最佳腌制方案,即腌制温度15℃、NaOH浓度4%、腌制时间18 d,采用此腌制

剂得到的最佳特色黄皮蛋如图1所示,皮蛋呈半透明的黄色、凝胶完整、软硬适中、具有光泽性。

表 19 指标模糊变换及产品综合评分

Table 19 Fuzzy transformation of indicators and comprehensive product scoring

实验组	A 腌制温度	B NaOH 浓度	C 腌制时间	感官评分 模糊变换	蛋黄凝固度 模糊变换	蛋清 W 模糊变换	蛋黄 W 模糊变换	综合评分
1	1	1	1	0.07	0.00	0.11	0.31	0.13
2	1	2	2	0.00	0.54	0.48	0.26	0.29
3	1	3	3	0.37	0.54	0.39	0.00	0.32
4	2	1	2	0.47	0.92	0.48	0.43	0.55
5	2	2	3	0.89	0.77	1.00	0.32	0.75
6	2	3	1	0.18	0.15	0.76	0.35	0.36
7	3	1	3	1.00	1.00	0.72	0.97	0.92
8	3	2	1	0.07	0.54	0.25	1.00	0.44
9	3	3	2	0.86	0.77	0.13	0.48	0.56
K1	0.63	1.65	0.44					
K2	1.63	1.22	1.59					
K3	2.04	1.43	2.27					
R	1.41	0.43	1.83					

表 20 正交试验方差分析结果

Table 20 Orthogonal test variance analysis results

方差来源	偏差平方和	自由度	均方 (MS)	F 临界值	显著性
A	0.256	2	0.128	22.746	0.042
B	0.022	2	0.011	1.988	0.335
C	0.188	2	0.094	16.692	0.057
误差	0.011	2	0.006		
总和	2.552	9			

注: p<0.05, 差异显著。

3 结论

采用硫酸铜与硫酸锌复配剂代替氧化铅对三穗鸭蛋进行无铅腌制过程中,腌制温度、NaOH浓度和腌制时间是影响皮蛋色泽、蛋黄凝固度的变化的主要因素。进一步探究无铅腌制过程中关键技术控制点得到:铜锌复配液浓度0.40%、铜锌复配比为1:2、腌制温度15℃、NaOH浓度4%、腌制时间18 d。在此腌制条件下,皮蛋的蛋黄凝固度为0.85、蛋清白度值(W)为30.15、蛋黄白度值(W)为46.72,皮蛋呈半透明的黄色、凝胶完整、软硬适中、具有光泽性。且皮蛋品质优秀,感官评分为81.35、综合评分为0.92。综上所述,腌制过程中色泽以及蛋黄凝固度的变化对皮蛋的品质有重要影响,该研究为无铅腌制皮蛋的开发提供了理论指导。

参考文献

- [1] 顾永江.优良地方鸭品种-三穗鸭[J].农村百事通,2019,3:36
GU Yong-jiang. A good local duck variety - Sansui ducks [J]. Country Know-it-all, 2019, 3: 36
- [2] 姜桃,罗伟.黔东南州家禽产业发展调研报告[J].贵州畜牧兽医,2018,42(1):37-39
JIANG Tao, LUO Wei. Investigation report on poultry industry development in Qiandongnan prefecture [J]. Guizhou Journal of Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2018, 42(1): 37-39
- [3] 沈畅萱,王修俊,黄珊.贵州三穗特色麻鸭蛋成分分析及营养评价[J].食品与机械,2017,33(12):55-60
SHEN Chang-xuan WANG Xiu-jun HUANG Shan. The analysis and evaluation of nutrients of Sansui's characteristic

- sheldrake duck eggs [J]. Food & Machinery, 2017, 33(12): 55-60
- [4] Ganesan P, Kaewmanee T, Benjakul S, et al. Comparative study on the nutritional value of Pidan and salted duck egg [J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2014, 34(1): 1-6
- [5] 艾民珉,汤婷,蒋爱民,等.化学作用力对皮蛋蛋黄凝胶形成的影响[J].食品与机械,2018,34(6):5-9
AI Min-min, TANG ting, JIANG Ai-min, et al. Effect of intermolecular interaction on gel formation of preserved egg yolk [J]. Food & Machinery, 2018, 34(6): 5-9
- [6] BU Hong-yu, MA Mei-hu. Different effects of zinc salts on preserved egg processing [J]. Food Science, 2011, 32(13): 136-144
- [7] 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
ZHANG Li-li, LIU Guo-qing, WANG Ai-min, et al. Preparation of unlead preserved egg by the different compounding of metal salts and determination of the metal contents [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(2): 189-192
- [8] Totosaus A, Montejano J G, Salazar J A, et al. A review of physical and chemical protein-gel induction [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 37(6): 589-601
- [9] 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,2012,9:260-261
YAN Hua, SHEN Xiu-rong. Effects of different processing technology on preserved egg quality and heavy metal content [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2012, 9: 260-261
- [10] 叶春苗.皮蛋的加工工艺与食用安全性[J].农业科技与装备, 2015,1:62-63
YE Chun-miao. Technique of preserved egg processing and edible security [J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2015, 1: 62-63
- [11] Chen Z Y, Li J K, Tu Y G, et al. Changes in gel characteristics of egg white under strong alkali treatment [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45(3): 1-8
- [12] 刘焱,刘伦伦,周赞,等.金属盐对清料法腌制皮蛋品质的影响[J].现代食品科技,2015,31(2):196-204
LIU Yan, LIU Lun-lun, ZHOU Zan, et al. Effect of metal salts on the immersion method for the preparation of preserved eggs [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 196-204
- [13] 张晓维,刘旭辉,高洁,等.真空减压加速皮蛋蛋清凝胶形成的机理[J].现代食品科技,2020,36(6):172-180
ZHANG Xiao-wei, LIU Xu-hui, GAO Jie, et al. Mechanism of accelerating the formation of preserved egg white gel by vacuum decompression [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(6): 172-180
- [14] Minmin Ai, Quan Zhou, Shanguang Guo, et al. Characteristics of intermolecular forces, physicochemical, textural and microstructural properties of preserved egg white with Ca(OH)_2 addition [J]. Food Chemistry, 2020, 314(1): 126206
- [15] Li J H, Zhang M Q, Chang C H, et al. Molecular forces and gelling properties of heat-set whole chicken egg protein gel as affected by NaCl or pH [J]. Food Chemistry, 2018, 261: 36-41
- [16] Zhao Y, Cao D H, Shao Y Y. Changes in physico-chemical properties, microstructures, molecular forces and gastric digestive properties of preserved egg white during pickling with the regulation of different metal compounds [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 131-142
- [17] 徐雯,王修俊,沈畅萱,等. CuSO_4 对皮蛋腌制过程的影响[J].食品工业,2019,40(8):106-109
XU Wen, WANG Xiu-jun, SHEN Chang-xuan, et al. Effect of CuSO_4 concentration in pickling solution on processing of preserved eggs [J]. The Food Industry, 2019, 40(8): 106-109
- [18] 沈畅萱.贵州三穗特色低铅皮蛋蛋清凝胶特性及加工技术研究[D].贵阳:贵州大学,2018
SHENG Chang-xuan. Study of egg white gel characteristics and processing technology of Guizhou Sansui's featured nonlead (low-lead) preserved eggs [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018
- [19] Chi S P, Tseng K H. Physicochemical properties of salted pickled yolks from duck and chicken eggs [J]. Journal of Food Science, 1998, 63(1): 27-30
- [20] 龙门,宋野,杜庆飞,等.鸡蛋松花蛋腌制中蛋白质凝胶特性及颜色变化[J].食品科学,2016,37(3):75-80
LONG Men, SONG Ye, DU Qing-fei, et al. Changes in protein gel characteristics and colors of preserved eggs (Pidan) [J]. Food Science, 2016, 37(3): 75-80
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.GB/T9694-2014,食品安全国家标准 皮蛋[S]

(下转第 162 页)