

皮蛋加工工艺创新及腌制过程中理化性质变化规律研究进展

Research progress on innovative processing technologies and changes in physicochemical properties during the pickling of Pidan

程 静¹ 李丽婵¹ 汪少芸¹ 余立扬² 余 劼² 蔡茜茜¹

CHENG Jing¹ LI Lichan¹ WANG Shaoyun¹ YU Liyang² YU Jie² CAI Xixi¹

(1. 福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350108; 2. 福建光阳蛋业股份有限公司, 福建 福清 350301)

(1. College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China;

2. Fujian Guangyang Egg Industry Co., Ltd., Fuqing, Fujian 350301, China)

摘要:针对传统皮蛋加工工艺的局限性,文章综述了梯度控温、超声波辅助、真空减压、脉动压力等新型加工工艺,阐述了皮蛋腌制过程中水分、pH 值、蛋白质、游离氨基酸、质构、矿物质元素、微观形貌的变化,并对新型皮蛋产品的发展方向进行了展望。

关键词:皮蛋;加工工艺;游离氨基酸;矿物质元素;形貌

Abstract: In view of the limitations of the traditional processing technology of Pidan, this review summarizes the innovative processing technologies of Pidan, such as gradient temperature control, ultrasonic assisted, vacuum decompression, pulsating pressure, etc., and describes the changes of water, pH value, protein, free amino acids, texture, mineral elements and micro-morphology during the pickling process of Pidan. Moreover, the development directions of Pidan products are prospected.

Keywords: Pidan; processing technology; free amino acid; mineral elements; morphology

皮蛋作为中国特有的传统食品,具有历史源远流长,入口爽滑,回味无穷,营养健康等特点。因皮蛋腌制过程中蛋白质和脂肪更多地被分解成易于人体消化吸收的小分子肽、氨基酸和脂肪酸,其营养价值也得以提升^[1],并具有多种生物活性,如抗氧化、抗炎、抗肿瘤等^[2-4]。中医认为皮蛋性凉,可治眼疼、牙疼、高血压、耳鸣眩晕等疾病。但由于传统皮蛋加工工艺繁琐、场所受限、重金属铅

的使用,限制了其推广和食用。

皮蛋的制作原理是强碱穿透蛋壳后,使得蛋清蛋白逐步变性展开暴露出内部的巯基和疏水基团,经物理或化学作用力聚合交联形成凝胶;随碱液向蛋黄的逐渐渗入,蛋黄蛋白在强碱诱导下发生变性,随后发生一系列的变化,最终通过化学作用力聚集形成致密均匀的蛋黄凝胶网络结构^[5-6]。皮蛋的加工方法较多,但基材基本一样,都是用碱、盐、金属化合物、茶叶、水等加工而成。腌制期间,禽蛋内部结构主要发生 4 个变化:化清、凝固、转色和成熟。

目前,有关皮蛋加工工艺和理化特性的变化规律的研究尚未见报道。文章拟对皮蛋的传统加工工艺,以及新兴加工工艺以及皮蛋形成过程中 pH、水分、游离氨基酸、蛋白质、矿物质元素等的变化规律进行全面综述,以期改进皮蛋加工技术、研究皮蛋品质形成机理与质量控制、产品开发提供依据。

1 传统皮蛋加工工艺

1.1 滚粉法

在传统加工工艺中,滚粉法主要用来生产硬心皮蛋。其主要步骤为:将 CaO 放入容器中,加入适量水得到 CaO 粉末,将其与 Na₂CO₃、NaCl 混合,得到加工皮蛋所用粉末。将煮熟的红茶水与泥土混匀,挑选新鲜鸭蛋,涂上一层薄薄的泥浆,于上述制得的粉末中滚动后逐个放入陶罐中,并用泥浆封口,室温下静置 20~30 d。该方法的缺点是成品蛋很难检验、泥浆不可重复利用、生产周期长、不符合卫生检疫等要求,难以实现工业化生产。

1.2 涂布法

涂布法通常用来生产溏心皮蛋,其主要步骤为:将

基金项目:国家自然科学基金面上项目(编号:32272311)

作者简介:程静,女,博士。

通信作者:蔡茜茜(1989—),女,福州大学副研究员,博士。

E-mail: caixx@fzu.edu.cn

收稿日期:2023-05-26

改回日期:2023-08-22

CaO、Na₂CO₃ 和茶叶放入容器中，加入沸水后使其自然冷却，加入研磨成粉的 PbO(现已弃用)和盐，搅拌溶解，加入干土和草木灰混合均匀。挑选新鲜鸭蛋，清洗干燥后涂上泥浆，于稻壳上滚动(防止鸭蛋间的相互粘连)，然后逐个放入陶器罐中，并用泥浆封口。涂布法腌制周期较长，夏季一般需腌制 40 d，冬季需要 50 d 以上，其缺点同滚粉法。

1.3 浸泡法

浸泡法是将所有适量的成分混合在一起制备成腌渍液，然后将完整新鲜的鸭蛋放入腌渍液中一定时间，浸泡期间定期检查样品蛋。浸泡法是目前常用的皮蛋加工方法。包欢欢等^[7]使用浸泡法研究了温度对皮蛋凝胶特性的影响，采用的腌制料液配比为 CuSO₄ 0.4%、NaOH 4.5%、NaCl 4%、红茶 2%，温度为 15~35 ℃。结果表明，当腌制温度为 15 ℃时，皮蛋内的总巯基含量相对最小，而二硫键含量相对最高，因而证明该温度可以促进化学键的生成，如离子键和二硫键，从而使皮蛋具有更好的凝胶性能。

传统皮蛋加工方法中腌渍的料液或者泥浆不可重复使用，会导致资源浪费、环境污染。此外，传统的皮蛋加工方法还存在加工周期长、加工过程复杂、难以符合食品安全生产标准等问题，严重限制了皮蛋及皮蛋相关产品的发展。

2 皮蛋加工工艺的创新研究进展

2.1 梯度控温皮蛋加工技术

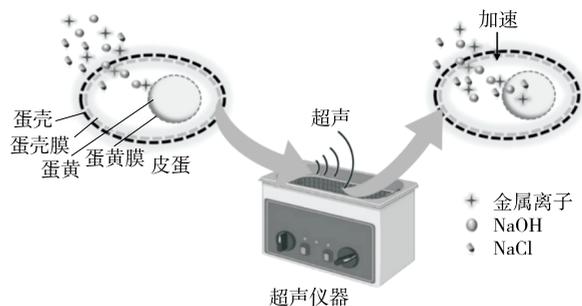
吕峰等^[8]在传统浸泡法的基础上采用梯度控温技术来加工皮蛋，在加工过程中的前、中、后期分别设置了不同的腌渍温度(25, 23, 20 ℃)。此法能使 NaOH 快速稳定地渗入蛋内，加速蛋清着色和蛋清凝胶的形成，并保持适宜的凝胶强度。同时，皮蛋的成品率可提升 12.5%，腌渍周期也可缩短 15 d 左右。

2.2 超声波辅助加工技术

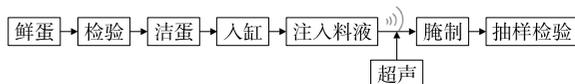
超声波处理已被广泛应用于食品行业各个领域，主要有无损检测、超声提取、超声杀菌等^[9-11]。应用于皮蛋腌制过程中，超声波可通过机械效应和空化作用加速腌渍液的扩散(图 1)。使用超声波处理可以使料液中的 NaOH、金属离子和盐均匀渗透到禽蛋内部，促使蛋白质凝固，防止料液渗透不均^[12]。吴勋维等^[13]研究了超声波对皮蛋成熟期的影响，确定超声波处理可以加速料液渗透，使禽蛋内部的 pH 迅速上升，同时增加了皮蛋的硬度、弹性和咀嚼性。并确定了超声时间为 60 min/d、腌制时间为 20 d 的加工工艺。与未使用超声处理组的皮蛋组相比，腌制周期缩短了 50%。

2.3 真空减压技术

真空减压技术是一种将真空技术应用于腌制行业的



(a) 超声波辅助加工皮蛋机理示意图



(b) 超声波辅助加工皮蛋工艺流程图

图 1 超声波辅助加工技术

Figure 1 Ultrasonic assisted pickling technology

加工方法，目前常用于肉类、水果和蔬菜的腌制、浸渍^[14-15]。真空减压法制备皮蛋是在负压条件下，促进料液快速进入到蛋壳内，以提高皮蛋制作效率，缩短皮蛋制作周期。该方法主要利用了流体动力学机制、变形松弛现象、勒夏特列原理和分子热运动活化能增大的原理来加快皮蛋的腌制速度^[10]。在真空条件下，皮蛋内部的气体和部分水分蒸发，导致压力降低，在压差的作用下，可促进料液进入皮蛋内部。此外，真空状态下皮蛋的内容物会发生膨胀，有利于腌制液向蛋内扩散。腌渍液在真空状态下活化能力增加，沸点降低，从而引起分子热运动的增大。在这些机制的共同作用下，腌渍液进入皮蛋内部的速率大幅度提升，从而有效缩短了皮蛋的腌制周期^[17-19]。

用于腌制皮蛋的真空设备包括真空泵、密闭容器(腌制罐)、真空压力计、控制阀和其他部件。图 2 为真空减压设备组件和加工原理。真空技术可使咸蛋腌制周期缩短 50%^[20]，皮蛋腌制时间缩短约 2/3，真空腌制会导致皮

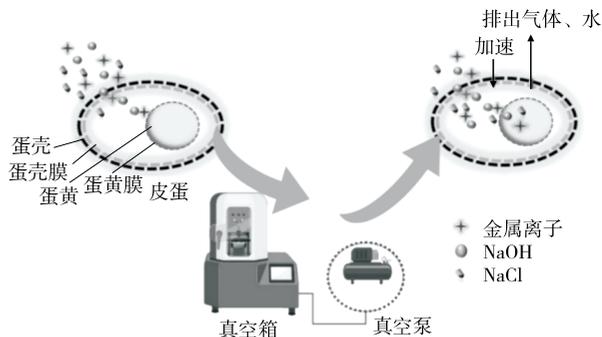


图 2 真空减压技术加工皮蛋机理示意图

Figure 2 Schematic diagram of Pidan processing mechanism by vacuum decompression technology

蛋清的快速变化^[17-18]。在腌制的第5天大多数皮蛋清蛋白质会消失,该方法显著快于传统的腌渍方法,且传统方法和真空减压方法加工的皮蛋在风味上无显著差异。真空腌制速度比超声波辅助技术的快,当前真空腌制设备的性能相当可靠,其由不锈钢制成,结构紧凑,噪音低,易于操作。但该技术要实现工业应用,腌制的均匀性仍需要改进。真空处理过程中,应精确调节真空度、真空持续时间和真空减压速度,以避免蛋壳破裂。

2.4 脉动压力加工技术

利用脉动压力加工技术加工皮蛋,是将待加工的禽蛋置于压力容器内,在数秒内通过气泵向压力容器施加固定压力,并保持一段时间后,在数秒内迅速将压在容器内的压力降低至常压,并保持固定的时间,其加工原理和工艺流程如图3所示。加压阶段,渗透压增加以加速液体渗透到蛋内;压力释放阶段,禽蛋内部的压力高于外部压力,加速禽蛋内部的气体和向外部迁移,为加压时高浓度溶液的渗透提供了空间^[21]。Yuan等^[22]发现脉冲压力能通过改变壳和膜的微观结构以及水的分布促进气体和盐的渗透。郭策等^[23]优化了脉动压皮蛋加工工艺:加压幅值 135.00 kPa、加压时间 7.80 min、常压时间 20.03 min。王俊钢等^[24]在高压幅值 122.20 kPa、NaOH 浓度 7.56%、腌制时间 86.70 h 的条件下,成功制备出品质优良的皮蛋,极大地缩短了腌制时间。

近年来,有研究者^[22,25]尝试将脉冲压力技术与其他技术结合来腌制皮蛋,如超声波脉冲压力技术。与单一脉冲压力处理相比,这种方法减少了蛋清和蛋黄之间的渗透压差异,腌制蛋的味道得到了改善。后续可以结合不同的腌制方法以更快的效率、更低的成本获得高质量的皮蛋。

3 皮蛋腌制过程中的理化特性变化

3.1 皮蛋中水分和 pH 的变化

皮蛋主要分为蛋清、蛋黄和蛋壳。蛋清又称蛋白,是

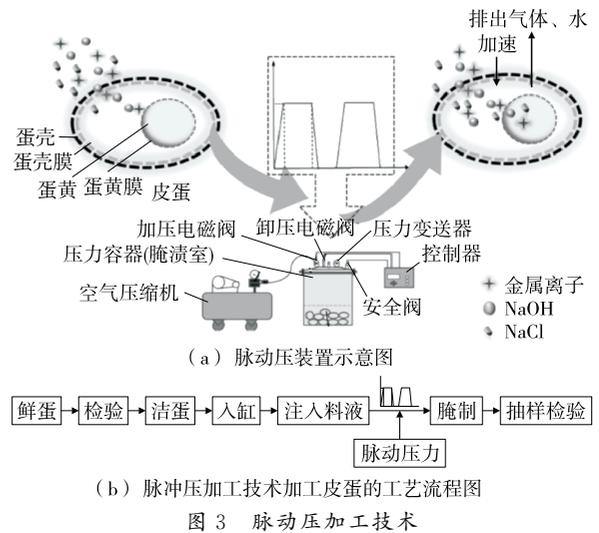


Figure 3 Pulse pressure processing technology

全蛋的主要组成部分之一,含有 84%~89% 的水分, 10%~11% 的蛋白质,约 0.2% 的脂肪和 0.8% 的灰分。腌制过程中,皮蛋受到强碱的作用,pH 显著增加,蛋清从原来的半透明液体逐渐形成凝胶^[26]。腌制过程中皮蛋清中水分和 pH 变化原理如图4所示,随着腌制时间的增加,皮蛋清中的含水量显著降低,pH 值先增加后降低,这是由于腌渍初期,浸渍液中的强碱穿过蛋壳渗透到蛋清中,导致蛋清的 pH 值在短期内快速升高。腌制后期,pH 值会降低,是由于重金属离子的“堵孔”效应导致碱渗透速率降低,同时,蛋清中的碱液不断渗透到蛋黄中,导致蛋清 pH 在后期略有降低^[27-28]。皮蛋清中的含水量显著低于鲜蛋清,一方面可能是碱处理导致蛋清变性成凝胶,部分水分流失;另一方面可能是腌制过程中,皮蛋内外存在渗透压,导致水分从蛋清转移到腌制液中^[28]。

经过腌制,皮蛋黄变硬,特别是在卵黄膜附近,成为外蛋黄;而内部为黏稠的液体蛋黄,成为内蛋黄。外部蛋黄在腌制前期水分含量显著下降,随后保持稳定,水分的减少主要是因为蛋清和蛋黄之间的渗透压差,导致水分

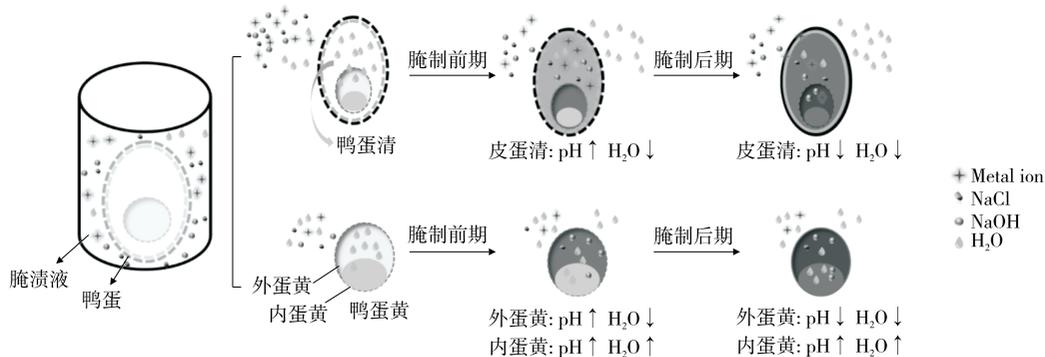


Figure 4 Changes of water and pH value in preserved egg white and preserved egg yolk

从蛋黄迁移到了蛋清。内部蛋黄含水量逐渐增加可能是由于外部蛋黄凝固导致部分水分向内部蛋黄迁移,也可能是由于碱性条件下蛋黄蛋白交联脱水,而外部蛋黄的凝固导致水被累积在内部蛋黄中^[6,29],从而使内部蛋黄的水分增加。最终皮蛋内部和外部蛋黄的含水量发生很大差异,主要源于碱浸润程度不同。腌制前期,外部蛋黄逐渐形成较厚的一层凝胶,可以一定程度上防止碱的进一步渗透,与内部蛋黄相比,外部蛋黄具有更高的 pH,外部蛋黄的 pH 先增加后略有下降,这种现象主要是由于内部蛋黄、外部蛋黄以及蛋清之间的渗透压差引起的。pH 增加主要是由于蛋清的碱液向蛋黄渗透,随着“堵孔”效应的发生,腌渍液中碱液渗透到蛋清的速度降低,当蛋清渗透到外部蛋黄的碱液小于外部蛋黄渗透到内部蛋黄中时,外部蛋黄 pH 降低,而内部蛋黄的 pH 仍呈持续上升趋势,但由于外部蛋黄凝胶的形成会阻碍碱液向内部蛋黄渗透,因此最终外部蛋黄的 pH 显著高于内部蛋黄。

综上,腌渍过程的腌渍液、蛋清、内部蛋黄和外部蛋黄之间由于渗透压差导致碱液和水分的迁移,而金属离子的“堵孔”效应、蛋清凝胶和外部蛋黄凝胶的形成会阻碍碱液和水分的迁移。这些因素共同作用调节碱液和水分的迁移,最终导致蛋清 pH 先增加后降低,水分逐渐降低;外部蛋黄 pH 先增加后降低,水分逐渐降低;内部蛋黄的 pH 和水分逐渐增加。

3.2 皮蛋中蛋白质成分的变化

Zhao 等^[30]利用 SDS-PAGE 电泳技术研究了腌制过程中蛋清蛋白组成的变化,结果发现鸭蛋清中主要含有卵转铁蛋白、卵黏蛋白、卵清蛋白、卵类黏蛋白和溶菌酶[图 5(a)]。随着腌制时间的增加,卵黏蛋白、卵转铁蛋白和卵类黏蛋白消失,卵清蛋白条带变浅。这可能是卵黏蛋白、卵转铁蛋白和卵类黏蛋白含量太少,在碱性环境下易被降解。而卵清蛋白占蛋清蛋白的 54%,在碱的作用下条带变浅但未完全消失,表明卵清蛋白在碱性环境下并未被完全降解。

新鲜鸭蛋黄中大部分蛋白条带分布在 15~200 kDa。鸭蛋中的脂质和蛋白质结合可以形成脂蛋白,主要包括高密度脂蛋白(HDL)和低密度脂蛋白(LDL)^[6]。LDL、HDL 的理论分子量分别为 100~180,47~80 kDa。新鲜蛋黄通过简单的离心可以得到颗粒和蛋黄浆两部分。蛋黄浆是一种由 85%的 LDL 和 15%的蛋黄球蛋白混合而成的复合物,而颗粒则由 70%的 HDL、16%的卵黄球蛋白和 12%的 LDL 组成^[31]。Xue 等^[1]研究表明,HDL 在外蛋黄凝胶的形成中起主要作用,而 LDL 在内蛋黄的形成中发挥主要作用。有研究^[32]表明,颗粒状脂蛋白由于具有球状结构比较稳定,而蛋黄浆蛋白稳定性较差,因此,蛋黄浆蛋白更容易降解。相反,图 5(b)的内蛋黄的蛋

白和新鲜鸭蛋黄相似但略有降低,表明内蛋黄降解量少^[31]。而外部蛋黄在碱性环境下几乎完全消失[图 5(c)],表明外部蛋黄发生了较大程度的降解,且在分离胶顶部可以看到较强的条带,说明在碱性环境下蛋黄蛋白发生聚集形成了高分子量的交联蛋白。此外,外蛋黄蛋白主要条带分布于 15 kDa 左右,可能是因为外部蛋黄蛋白降解为小分子量肽和氨基酸^[6]。外部蛋黄的降解大于内部蛋黄,可能是由于外部蛋黄的碱浓度大于内部蛋黄。

综上,皮蛋在形成过程中,蛋清蛋白的 5 种主要蛋白在碱性环境下逐渐降解。内部蛋黄蛋白降解度较低,外部蛋黄发生较大程度的降解并伴随高分子量蛋白的形成。

3.3 皮蛋中游离氨基酸含量变化

鸭蛋中的蛋白质在碱溶液下会降解成肽和氨基酸^[33]。皮蛋组成的最重要参数之一是游离氨基酸,其能显著影响皮蛋的营养价值。此外,它还可以与还原糖发生美拉德反应产生一系列挥发产物,从而影响食品的整体风味^[34]。由表 1 可知,腌制前后的皮蛋清中都含有游

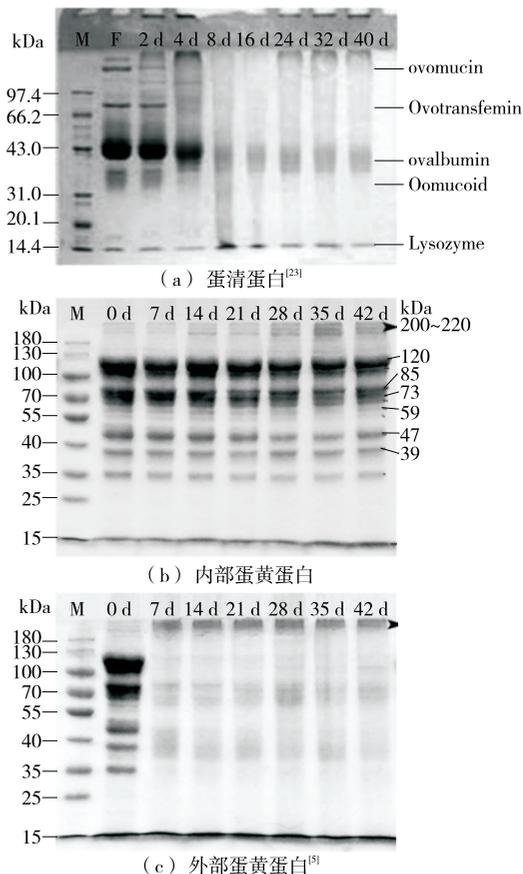


图 5 腌制过程中皮蛋中蛋白质电泳图

Figure 5 Electrophoresis maps of proteins in Pidan during pickling

表 1 腌制前后皮蛋清和蛋黄中游离氨基酸含量^{[27,35]†}

Table 1 Content of free amino acids in Pidan white and yolk before and after pickling g/100 g

氨基酸	新鲜蛋清	皮蛋清	新鲜蛋黄	皮蛋黄
Ala	0.32±0.10	1.21±0.10*	5.87±0.01	4.60±0.15*
Arg	ND	ND	10.56±0.10	8.61±1.45*
Asp	0.43±0.05	1.64±0.12*	ND	6.40±0.28*
Cys	ND	ND	ND	ND
Glu	1.12±0.08	3.06±0.26*	17.45±0.16	13.14±0.29*
Gly	0.98±0.04	3.05±0.21*	2.69±0.02	2.10±0.02*
His	1.06±0.15	2.51±0.06*	3.20±0.02	1.77±0.09*
Ile	1.23±0.11	2.94±0.10*	5.74±0.05	4.62±0.12*
Leu	1.39±0.07	2.92±0.14*	22.46±0.03	16.24±0.47*
Lys	0.72±0.02	2.20±0.07*	13.94±0.05	10.80±1.39*
Met	3.70±0.34	5.77±0.22*	3.96±0.01	2.76±0.17*
Phe	0.94±0.05	2.70±0.10*	20.17±0.24	12.06±1.98*
Pro	1.52±0.15	1.52±0.15	ND	ND
Ser	0.53±0.01	2.24±0.22*	8.06±0.10	5.48±0.13*
Thr	1.11±0.15	2.73±0.11*	8.95±0.33	5.38±0.12*
Trp	0.54±0.02	2.43±0.22*	ND	ND
Tyr	ND	ND	9.98±0.07	7.37±0.28*
Val	0.74±0.02	1.50±0.06*	7.60±0.07	5.83±0.14*
必需氨基酸	10.37±0.79	23.19±1.02*	ND	ND
总量	16.33±1.38	39.82±2.04*	140.72±0.64	106.92±1.92*

† * 同一皮蛋清或皮蛋黄与新鲜蛋清或新鲜蛋黄相比差异显著($P < 0.05$); ND 表示未检测到。

离的 Ala、Asp、Glu、Gly、His、Ile、Leu、Lys、Met、Phe、Pro、Ser、Thr、Trp 和 Val。腌制后的蛋清中游离氨基酸含量均高于新鲜禽蛋的,说明碱处理可以将蛋白质降解为游离氨基酸^[27]。

游离氨基酸是腌制蛋黄的重要风味成分,也是挥发性化合物的主要组成部分,蛋黄中共检测到 15 种游离氨基酸,除 Asp 外,其他游离氨基酸和氨基酸总量在腌制后均逐渐下降。Asp 含量显著增加,可能是碱诱导的蛋白

质分解引起的^[35]。Gao 等^[35]检测了皮蛋黄中可溶性肽的变化,从总游离氨基酸和肽含量变化来看,总游离氨基酸含量降低,可溶性肽含量增加,表明在整个腌制过程中蛋黄蛋白质分解成很多小微肽。此外,在整个腌制过程中产生的游离氨基酸中也发生了脱氨、脱羧和美拉德反应,造成游离氨基酸含量逐渐降低。

综上,腌制过程中,由于强碱导致皮蛋清蛋白降解产生游离氨基酸,皮蛋清中游离氨基酸含量显著增加;而蛋黄中的蛋白质大多降解为可溶性肽,且部分游离氨基酸发生脱氨、脱羧和美拉德反应,导致游离氨基酸含量显著降低。

3.4 皮蛋质构的变化

硬度和弹性是反映皮蛋清凝胶的重要因素并常被用于表征其结构特性^[36]。如果皮蛋腌制不当,蛋清可能会部分或完全液化,从而影响皮蛋清凝胶的硬度和弹性。Guo 等^[28]从腌制第 7 天开始检测皮蛋清的硬度和弹性(第 7 天开始形成凝胶),结果如图 6 所示。腌制第 7 天,皮蛋的硬度最弱,之后随着腌制时间的延长而逐渐增大,且在第 42 天达到最大值,表明凝胶形成了更稳定的结构。这可能由于随着碱溶液的渗透,蛋白质发生变性,皮蛋清中的疏水基团的相互作用以及二硫键的相互作用逐渐增加,导致皮蛋清凝胶硬度增加。此外,腌制过程中水分含量的降低也会增加蛋白与蛋白之间的相互作用。腌制过程中,皮蛋清凝胶的弹性一直保持在较高水平,而弹性反映的是皮蛋凝胶的内部网络结构^[37]。当蛋白质的变性率高于聚集率时,可形成高弹性的凝胶网络^[38],且碱溶液可以引起蛋白质相互作用,从而增加弹性^[39]。这说明从皮蛋清凝胶开始形成时,在碱的作用下,皮蛋清蛋白的变性率大于聚集率,蛋白分子间形成较稳定的分子间作用力。

由于蛋黄蛋白的共价交联聚集^[40],外部蛋黄硬度在腌制 7~35 d 时逐渐增加[图 6(b)]。腌制 35 d 后硬度略有下降,可能是碱性条件下,带负电蛋白质之间的排斥力

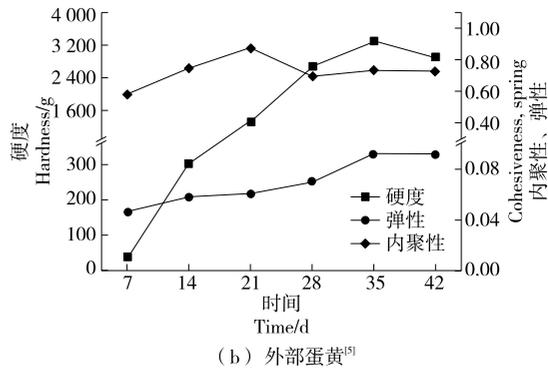
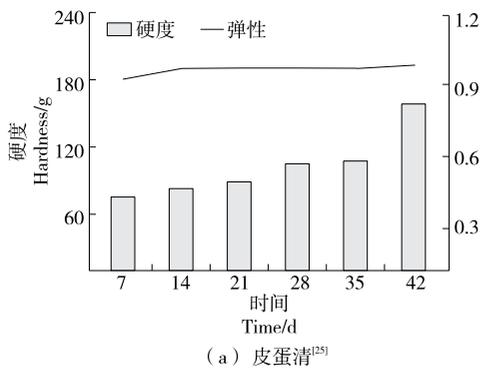


图 6 腌制过程中皮蛋质地的变化

Figure 6 Changes of Pidan texture during pickling

的作用。由图 6(b)可知,外部蛋黄的弹性在腌制过程中会逐渐增大,然后保持不变。这是由于碱性条件下,蛋黄蛋白进行交联形成紧密的网络结构;其次,维持蛋黄凝胶结构的静电相互作用力和疏水相互作用达到稳定,使弹性在此期间保持稳定。内聚力代表凝胶维持完整网络结构的能力,内聚力高,表明凝胶网络结构的强度好。腌制 7~21 d,外部蛋黄的内聚力增加,可能是碱性作用下,蛋白质分子间作用力增加;腌制 28~35 d,内聚力先下降后保持不变^[6]。这可能是由于随着碱的不断渗透,蛋白质聚集体的结构将被弱化。此外,蛋清凝胶可以“保护”外部蛋黄,在腌制第 28 天能够保持蛋黄凝胶的稳定状态。综上,腌制过程中,蛋清凝胶的质地和外部蛋黄质地的变化可能与其分子结构和成分有关。

综上,蛋清凝胶在腌制过程中硬度逐渐增大,且始终保持较高的弹性。外部蛋黄凝胶在腌制过程中,硬度和弹性逐渐增加。外部蛋黄的内聚力虽然在后期略有降低,但整体呈上升趋势,说明其形成了较稳定的凝胶结构。

3.5 皮蛋中矿物元素组成及分布特征

矿物质元素会随着腌渍液渗透到皮蛋内部,研究皮蛋中矿物质元素的变化对研究皮蛋形成机制和安全性具有重要作用。皮蛋腌制过程中蛋壳、蛋清和蛋黄的矿物元素变化如表 2。蛋壳由约 95% 的 CaCO₃ 和 1.0% 的基质蛋白组成^[41]。除 Ca 外,蛋壳中含量最多的是 Mg、P 和

Na, 其中 Mg、P 和 Ca 与新型蛋壳相似,但由于腌制混合物中存在盐和 NaOH,因此皮蛋中 Na 是原来的两倍多。与新鲜蛋壳相比,由于腌渍液和红茶中含有重金属元素,一些金属化合物会与蛋白降解产生的 H₂S 反应生成金属硫化物沉积在蛋壳的表面,因此皮蛋壳中还含有较高水平的微量元素 Al、Cu、Zn、Fe 和 Mn。而蛋壳中的铝含量是新鲜蛋的 20 倍,这可能来自红茶中含有的矿物质。

新鲜蛋清中的主要矿物元素为 S、K、Na、P、Ca 和 Mg,皮蛋清中的 K 和 Ca 浓度与新鲜蛋清的相似。然而,皮蛋清中的 Na、P 和 Mg 分别高出新鲜蛋清的 4, 10, 1.3 倍。蛋黄中磷脂的降解与迁移会引起皮蛋清中 P 的增加^[41];腌渍液中含有的 Na 会引起蛋清中 Na 的增加;蛋黄和蛋壳中的 Mg 迁移会引起蛋清 Mg 的增加^[1]。新鲜蛋黄中矿物元素的比例约为 1%^[41],主要矿物元素为 P,其中 61% 存在于磷脂中。除 P 外,新鲜蛋黄中还含有 Ca、Na、K、S、Mg 和 Mn 等其他矿物质,还包括微量的其他矿物元素。腌制后,蛋黄内的 Na、Al、Cu、Fe、K 和 Mn 元素也会增加。由于蛋黄磷脂降解产生的 Mg 和 P 扩散到蛋清中,导致皮蛋黄中的 Mg 和 P 减少。蛋黄中大部分无机元素的含量高于蛋清,因此皮蛋黄可作为矿物质补充剂。腌渍液中 Cu、Fe 和 Zn 等金属元素会扩散到皮蛋的可食部分,但只有单独使用 Cu 的腌渍液(含 0.4% 硫酸铜)得到的皮蛋中的 Cu 含量接近每天 83% 的建议摄入量(表 3)。Tan 等^[43]使用 0.2% 硫酸铜腌渍液得到的皮

表 2 腌制前后蛋壳、蛋清和蛋黄中无机元素的变化^{[41-42]†}

Table 2 Changes of inorganic elements in egg shell, egg white and egg yolk before and after pickling

元素	蛋部位	鲜蛋/ (μg · g ⁻¹)	不同金属离子加工的皮蛋/(μg · g ⁻¹)			
			铜	铁	锌	铜+锌
铝	蛋壳	2.35	36.42**	36.83**	35.85**	35.61**
	蛋清	0.56	3.56**	3.28**	3.58**	3.07**
	蛋黄	2.80	7.70**	6.42**	6.39**	6.87**
砷	蛋壳	1.00	0.87*	0.70**	0.90	0.89
	蛋清	0.10	0.11	0.09	0.09	0.09
	蛋黄	0.12	0.11	0.10*	0.10	0.11
钡	蛋壳	6.49	6.88	6.34	7.29	6.14
	蛋清	ND	ND	ND	ND	ND
	蛋黄	ND	ND	ND	ND	ND
钙	蛋壳	300 490	300 630	299 430	300 680	300 460
	蛋清	48.25	47.28	45.73	46.52	46.36
	蛋黄	1 032.20	1 034.35	1 042.36	965.08	966.26
镉	蛋壳	ND	ND	ND	ND	ND
	蛋清	ND	ND	ND	ND	ND
	蛋黄	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
钴	蛋壳	0.14	0.19*	0.20**	0.18*	0.22*
	蛋清	ND	0.01**	0.01**	0.01**	0.01**
	蛋黄	ND	0.01**	0.01**	0.01**	0.01**

续表 2

元素	蛋部位	鲜蛋/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	不同金属离子加工的皮蛋/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
			铜	铁	锌	铜+锌
铬	蛋壳	ND	0.03**	0.01**	0.02**	0.02**
	蛋清	ND	0.02**	0.02**	0.04**	0.04**
	蛋黄	0.16	0.09**	0.14	0.14	0.12**
铜	蛋壳	8.73	235.01**	12.52*	14.55**	159.58**
	蛋清	0.46	28.20**	2.47**	2.32**	18.26**
	蛋黄	1.27	30.21**	2.27**	2.21**	20.51**
铁	蛋壳	3.87	16.28**	189.58**	15.98**	19.06**
	蛋清	1.11	5.93**	30.79**	6.44**	6.90**
	蛋黄	56.16	74.09**	179.29**	67.18*	72.94**
锂	蛋壳	0.12	0.31**	0.29**	0.26**	0.34**
	蛋清	0.01	0.07**	0.07**	0.08**	0.08**
	蛋黄	ND	0.06**	0.05**	0.06**	0.05**
钾	蛋壳	295.41	311.33	313.90	317.23	319.33
	蛋清	1 551.56	1 490.88	1 441.67	1 474.14	1 481.69
	蛋黄	1 104.10	1 198.09	1 341.37**	1 307.00*	1 304.96**
镁	蛋壳	1 612.69	1 575.83	1 483.50	1 514.78	1 608.01
	蛋清	177.63	219.26**	233.13**	244.22**	266.19**
	蛋黄	144.52	35.88**	28.47**	34.75**	36.49**
锰	蛋壳	1.02	1.25*	1.28*	1.47**	1.50**
	蛋清	0.03	0.16**	0.11**	0.13**	0.12**
	蛋黄	1.14	1.37*	1.58**	1.65**	1.49*
钼	蛋壳	0.03	0.03	0.03	0.04*	0.03
	蛋清	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	蛋黄	0.18	0.18	0.19	0.17	0.17
钠	蛋壳	1 064.89	2 680.81**	2 604.10**	2 792.49**	2 642.75**
	蛋清	1 575.02	6 492.29**	6 643.76**	6 702.23**	6 916.74**
	蛋黄	409.71	6 671.39**	6 985.62**	6 676.37**	6 589.00**
磷	蛋壳	1 443.33	1 365.94	1 381.89	1 333.74	1 360.55
	蛋清	130.83	1 352.34**	1 422.88**	1 358.23**	1 247.40**
	蛋黄	4 475.20	3 401.57**	3 202.66**	3 521.34**	3 712.71
铅	蛋壳	ND	ND	ND	ND	ND
	蛋清	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04
	蛋黄	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09
锌	蛋壳	2.01	1.84	1.99	94.74**	26.66**
	蛋清	0.63	2.45**	2.02**	37.47**	18.24**
	蛋黄	30.64	24.63*	24.16*	73.93**	44.86**
硒	蛋壳	0.24	0.26	0.25	0.24	0.25
	蛋清	0.21	0.22	0.23	0.20	0.22
	蛋黄	0.31	0.33	0.32	0.33	0.31
锶	蛋壳	201.44	206.83	208.39	217.26	205.97
	蛋清	0.19	0.21	0.23*	0.22	0.22
	蛋黄	2.53	2.20	2.56	2.39	2.27

† ND 为未检测到; * 表示与新鲜鸭蛋相比差异显著 (* $P < 0.05$; ** $P < 0.01$)。

表 3 食用皮蛋的蛋黄和蛋白时铜、铁和锌的摄入量比较[†]

Table 3 Comparison of intake of copper, iron and zinc when the yolk and white of Pidan is consumed

元素	矿物质质量分数/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		总矿物质含量/ μg			建议每日矿物质摄入量/ μg^3	每个皮蛋矿物质含量占推荐日摄入量比例/%
	蛋清	蛋黄	蛋清 ¹	蛋黄 ²	蛋清+蛋黄		
铜	28.20	30.21	1 154	505	1 659	2 000	83.00
铁	30.79	179.29	1 260	2 998	4 258	18 000	23.70
锌	37.47	73.93	1 533	1 236	2 769	15 000	18.50

[†] 1. 根据重量为 63.81 g 的全蛋中 40.92 g 的蛋白重量进行计算; 2. 根据 63.81 g 全蛋的 16.72 g 蛋黄重量计算; 3. 矿物质的推荐摄入量参考文献[41]。

蛋中,每个皮蛋含铜为 207 μg ,远小于铜的每日摄入量。

3.6 皮蛋的微观形貌变化

凝胶化是变性蛋白质分子形成连续网络的过程,当蛋白质经历物理或化学变化时就会发生凝胶化。有研究^[26]表明,一些动物蛋白,如 β -乳球蛋白、卵清蛋白、乳清蛋白和牛血清白蛋白可以通过非共价键和聚集的作用形成凝胶结构。通过非共价键相互作用,蛋白质可以自组装形成聚集体或超分子结构。热诱导的蛋白质凝胶在低离子强度条件下,或远高于或远低于蛋白质的等电点水平下可以形成具有较好线性纤维状的网络结构,而在高离子强度下或在接近等电点下则可聚集形成粗糙的颗粒状的网状结构^[26]。由于皮蛋是由强碱腌制而成,蛋清处于较高的 pH,因此凝胶网络具有较好的线性纤维网络结构。Totosaus 等^[44]表明如果蛋白质或多肽链的聚集速率小于蛋白质的变性速率,倾向于形成规则和半透明的凝胶结构。如图 7(a)所示,随着腌制的进行,皮蛋清凝胶的网络结构变得更加规整和致密,且会随含水量的变化而变化。

由图 7(b)和图 7(c)可知,内蛋黄和外蛋黄由很多圆形小球组成。腌制 0~14 d,内部蛋黄的微观结构与新鲜鸭蛋黄的相似,高度致密且均匀。随着碱处理时间的增加,内蛋黄蛋白会形成聚集体,这些均匀的聚集体聚集并相互黏附,可能是由于碱诱导脂蛋白释放或暴露脂质。由于内蛋黄的 pH 处于等电点附近^[6],所以形成的微观结构是球形颗粒链的网络结构^[25]。与新鲜鸭蛋黄相比,外蛋黄具有不规则的三维网络结构,且随着腌制时间的增加逐渐变得粗糙、致密。腌制过程中,强碱导致外蛋黄蛋白质展开或降解,随后逐渐交联形成凝胶网络,导致其具有致密的网络结构。与内部蛋黄相比,外部蛋黄凝胶表面具有空隙,致密性和表面粗糙度更高,使得外部蛋黄具有较高的硬度和弹性。

综上,随着腌制时间的增加,皮蛋清凝胶网络呈现出较好的纤维网络结构。内蛋黄和外蛋黄的微观结构具有显著差异,是因为外蛋黄的碱性作用比内蛋黄的强。随着腌制时间的增加,外部蛋黄逐渐形成较厚的凝胶网络

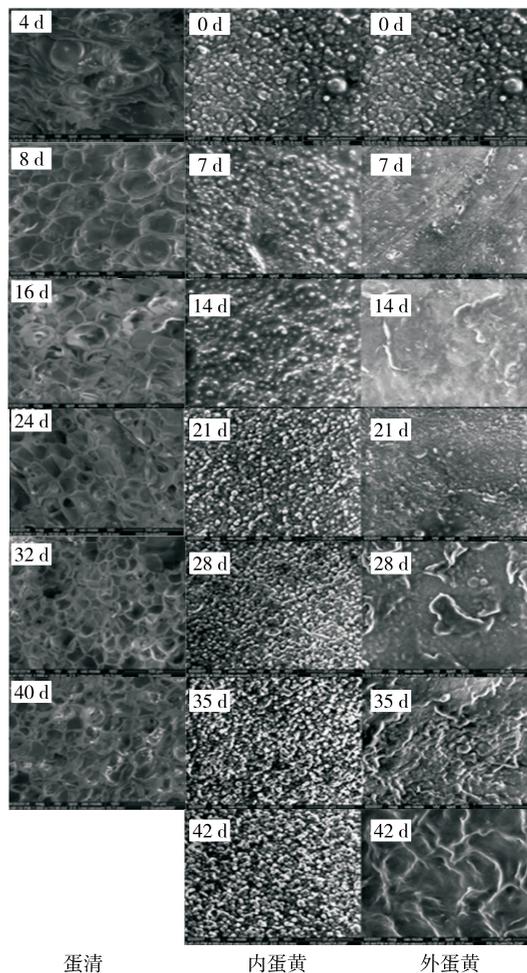


图 7 腌制过程中皮蛋凝胶的微观结构变化^[5,25]

Figure 7 Microstructure changes of preserved egg gel during packing

结构,而内蛋黄在腌制初期与新鲜蛋黄相似,随腌制时间的延长形成具有球形颗粒链的网络结构。

4 结论与展望

皮蛋是中国特有的传统食品,在保持皮蛋原有特殊风味的基础上,追求更高的安全性、更短的腌制时间和更强的功能活性,对于皮蛋产业的发展至关重要,未来皮蛋

的发展方向有:①通过添加天然活性物质提高皮蛋的功能活性。②通过在腌渍液中添加促进凝胶形成和色泽形成的物质,在保持皮蛋原有风味条件下生产无重金属皮蛋。③联合使用多种新兴加工工艺以缩短皮蛋的加工周期。

参考文献

- [1] XUE H, HAN T, XU M, et al. Processing technology, principle, and nutritional characteristics of preserved eggs: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 128: 265-277.
- [2] 陈伟玲, 陈邦栋, 廖惠青, 等. 皮蛋清抗氧化肽制备工艺优化及体外抗氧化性[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 148-155.
CHEN W L, CHEN B D, LIAO H Q, et al. Optimization of the preparation process of antioxidant peptide from preserved egg white and its in vitro antioxidant activity[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 148-155.
- [3] MAO C, YU Z, LI C, et al. The functional properties of preserved eggs: From anti-cancer and anti-inflammatory aspects[J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2018, 38(3): 615-628.
- [4] YU H, QIU N, MENG Y, et al. A comparative study of the modulation of the gut microbiota in rats by dietary intervention with different sources of egg-white proteins[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(9): 3 622-3 629.
- [5] JI L, LIU H, CAO C, et al. Chemical and structural changes in preserved white egg during pickled by vacuum technology[J]. Food Science and Technology International, 2013, 19(2): 123-131.
- [6] YANG Y, ZHAO Y, XU M, et al. Changes in physico-chemical properties, microstructure and intermolecular force of preserved egg yolk gels during pickling[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 131-142.
- [7] 包欢欢, 王修俊, 沈畅萱, 等. 温度对无铅腌制皮蛋凝胶特性的影响[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 100-106.
BAO H H, WANG X J, SHEN C X, et al. effects of temperature on the gel properties of lead-free pickled preserved egg [J]. Packing Engineering, 2022, 43(9): 100-106.
- [8] 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, 2005, 34(4): 527-530.
LU F, ZHENG M F, CHEN L J. Process of lead-free preserved eggs by gradient temperature control[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 2005, 34(4): 527-530.
- [9] XIE Y, WANG J, WANG Y, et al. Effects of high-intensity ultrasonic (HIU) treatment on the functional properties and assemblage structure of egg yolk [J]. Ultrason Sonochem, 2020, 60: 104767.
- [10] 曾沛清, 程裕东, 金银哲. 咸鸭蛋快速腌制工艺及咸蛋清综合利用研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(10): 210-214.
ZAN P Q, CHENG Y D, JIN Y Z. Research progress on rapid pickling process of salted duck eggs and comprehensive utilization of salted duck eggs white [J]. Food & Machinery, 2020, 36(10): 210-214.
- [11] 李赛飞, 王树才, 李振强, 等. 钢混结构咸蛋快速腌制系统设计与试验[J]. 食品与机械, 2019, 35(6): 108-113.
LI S F, WANG S C, LI Z Q, et al. Design and experiment of steel-concrete composite structure fast curing system for salted eggs[J]. Food & Machinery, 2019, 35(6): 108-113.
- [12] ZHENG M, CHEN S, YAO Y, et al. A review on the development of pickled eggs: Rapid pickling and quality optimization [J]. Poultry Science, 2022, 102(3): 102468.
- [13] 吴勋维. 浅谈超声波对清料法腌制皮蛋成熟期的影响[J]. 中外食品工业, 2014(6): 3-5.
WU X W. The effect of ultrasonic wave on the ripening period of pickled preserved egg with clear material method [J]. Sino-foreign Food Industry, 2014(6): 3-5.
- [14] DEMIR H, CELIK S, SEZER Y C. Effect of ultrasonication and vacuum impregnation pretreatments on the quality of beef marinated in onion juice a natural meat tenderizer[J]. Food Science and Technology International, 2022, 28(4): 340-352.
- [15] RAMÍREZ N, VEGA-CASTRO O, SIMPSON R, et al. Effect of pulsed vacuum and laser microperforations on the potential acceleration of chicken meat marination [J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 44(3): e13627.
- [16] SANTARELLI V, NERI L, MOSCETTI R, et al. Combined use of blanching and vacuum impregnation with trehalose and green tea extract as pre-treatment to improve the quality and stability of frozen carrots[J]. Food and Bioprocess Technology, 2021, 14(7): 1 326-1 340.
- [17] 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 X W, LIU X H, GAO J, 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.
- [18] 张晨萍, 刘会平, 赵范, 等. 减压法腌制皮蛋过程中蛋黄脂类物质的变化[J]. 食品科技, 2015, 40(3): 61-64.
ZHANG C P, LIU H P, ZHAO F, et al. Changes on century egg yolk lipid during pickled by vacuum technology [J]. Food Science and Technology, 2015, 40(3): 61-64.
- [19] SUN N, LIU H, WEN Y, et al. Comparative study on Tianjin and Baiyangdian preserved eggs pickled by vacuum technology [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 44(4): e14405.
- [20] AI M M, GUO S G, ZHOU Q, et al. The investigation of the changes in physicochemical, texture and rheological characteristics of salted duck egg yolk during salting [J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 88: 119-125.
- [21] 孙静, 杜金平, 马美湖. 间歇式加压技术快速腌制皮蛋工艺研究[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 1-6.
SUN J, DU J P, MA M H. Optimization of quick curing process for

- preserved egg by intermittent pressurization [J]. *Food Science*, 2012, 33(6): 1-6.
- [22] YUAN L, ZHANG J, WU J, et al. The effect on quality of pickled salted duck eggs using the novel method of pulsed pressure osmotic dehydration [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(4): e13581.
- [23] 郭策, 高振江, 吴薇. 响应曲面法优化脉动压皮蛋加工工艺[J]. *食品科技*, 2013, 38(8): 118-122.
- GUO C, GAO Z J, WU W. Optimization of pulse pressure technology for preserved-eggs by response surface methodology [J]. *Food Science and Technology*, 2013, 38(8): 118-122.
- [24] 王俊钢, 郭安民, 李宇辉, 等. 脉动压技术腌制皮蛋中试工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(1): 263-268.
- WANG J G, GUO A M, LI Y H, et al. Study on the middle experiment technology of pulse pressure processing of pidan [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(1): 263-268.
- [25] WANG S Q, WANG S C, ZHANG Y P, et al. Research on quick salting duck egg with pulsed pressure and water cycle technology [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 422: 94-99.
- [26] ZHAO Y, CHEN Z, LI J, et al. Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling[J]. *Food Chemistry*, 2016, 203: 323-330.
- [27] ZHAO Y, TU Y, XU M, et al. Physicochemical and nutritional characteristics of preserved duck egg white[J]. *Poultry Science*, 2014, 93(12): 3 130-3 137.
- [28] GUO W, ZHAO Y, YAO Y, et al. Relationship between protein structure changes and in vitro digestion of preserved egg white during pickling [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 138: 116-124.
- [29] CAO D, FENG F, XIONG C, et al. Changes in lipid properties of duck egg yolks under extreme processing conditions[J]. *Poultry Science*, 2021, 100(7): 101140.
- [30] ZHAO Y, CHEN Z, LI J, et al. Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling[J]. *Food Chemistry*, 2016, 203: 323-330.
- [31] LACA A, PAREDES B, RENDUELES M, et al. Egg yolk plasma: Separation, characteristics and future prospects [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 7-10.
- [32] KIOSSEOGLOU V, PARASKEVOPOULOU A. Molecular interactions in gels prepared with egg yolk and its fractions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(3): 527-532.
- [33] TAN J, DENG C, YAO Y, et al. Effects of different copper salts on the physicochemical properties, microstructure and intermolecular interactions of preserved egg white [J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134756.
- [34] YE Y, LI A, FENG T, et al. Preparation and characterization of an alkali-pickled preserved egg white heat-induced gel[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2022, 45(9): e14118.
- [35] GAO B, HU X, XUE H, et al. The changes of umami substances and influencing factors in preserved egg yolk: pH, endogenous protease, and proteinaceous substance[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 998448.
- [36] SHAO Y, ZHAO Y, XU M, et al. Effects of copper ions on the characteristics of egg white gel induced by strong alkali[J]. *Poultry Science*, 2017, 96(11): 4 116-4 123.
- [37] WANG Z, LIANG J, JIANG L, et al. Effect of the interaction between myofibrillar protein and heat-induced soy protein isolates on gel properties[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2015, 13(4): 527-534.
- [38] ZHANG X, JIANG A, CHEN M, et al. Effect of different alkali treatments on the chemical composition, physical properties, and microstructure of pidan white[J]. *The Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(4): 2 264-2 271.
- [39] ZHAO Y, TU Y, LI J, et al. Effects of alkaline concentration, temperature, and additives on the strength of alkaline-induced egg white gel[J]. *Poultry Science*, 2014, 93(10): 2 628-2 635.
- [40] 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 M M, TANG T, JIANG A M, et al. Effect of intermolecular interaction on gel formation of preserved egg yolk[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(6): 5-9.
- [41] TU Y G, ZHAO Y. Inorganic elements in preserved egg[M]//Hester P Y. *Egg innovations and strategies for improvements*. London: Academic Press, 2017: 427-434.
- [42] TU Y G, ZHAO Y, XU M S, et al. Simultaneous determination of 20 inorganic elements in preserved egg prepared with different metal ions by ICP-AES[J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 6(2): 667-676.
- [43] TAN J, DENG C, YAO Y, et al. The role of metal compounds in dynamically regulating alkali infiltration during pickling of preserved eggs[J]. *Food Research International*, 2022, 162: 111989.
- [44] 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 and Technology*, 2002, 37 (6): 589-601.
- [45] AGUILAR J M, CORDOBES F, RAYMUNDO A, et al. Thermal gelation of mixed egg yolk/kappa-carrageenan dispersions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 161: 172-180.