

不同蛋壳外观皮蛋的内部品质与铜含量的比较

孙 静¹, 杨 雪¹, 彭 旭¹, 梁振华¹, 杨 华², 卢立志², 曾 涛², 杜金平^{1*}

(1. 湖北省农业科学院畜牧兽医研究所, 武汉 430064; 2. 浙江省农业科学院, 杭州 310021)

摘 要: 目的 探究不同蛋壳外观皮蛋内部品质与铜含量区别。**方法** 使用色彩色差仪、场发射扫描电镜、原子吸收分光光度计和 pH 计分析不同蛋壳外观皮蛋表面及内质色差、微观差异, 基于皮蛋不同组分铜含量、质构、碱度和载菌量评价皮蛋品质。**结果** 多斑皮蛋(B 组)、少斑皮蛋(C 组)与无斑皮蛋(A 组)、鲜鸭蛋(D 组)相比, B、C 组蛋壳表面会沉积金属化合物使蛋壳颜色变暗, 甚至是形成小黑点及黑斑, 但是金属化合物主要集中在蛋壳表面及壳膜, 堵孔的同时修补了被碱液腐蚀的蛋壳表面, 阻挡微生物进入, 调节了蛋内碱度, 其可食用部分铜含量也属于安全范围。C 组皮蛋形成较好品质的同时, 也拥有更长的保藏期。**结论** 研究表明适量的硫酸铜使用对皮蛋的品质和可食部分铜的含量有积极影响, 同时也可解除消费者对皮蛋的健康疑虑。

关键词: 皮蛋; 蛋壳外观; 内部品质; 微观结构; 铜含量

Comparison of internal quality and copper content of preserved eggs with different eggshell appearance

SUN Jing¹, YANG Xue¹, PENG Xu¹, LIANG Zhen-Hua¹, YANG Hua²,
LU Li-Zhi², ZENG Tao², DU Jin-Ping^{1*}

(1. Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 2. Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

ABSTRACT: Objective To explore the differences between internal quality and copper content of preserved eggs with different eggshell appearances. **Methods** Color difference meter, field emission scanning electron microscope, atomic absorption spectrophotometer and pH meter were used to analyze the color and microscopic differences of the surface and endosperm of preserved eggs with different eggshell appearances, and the quality of preserved eggs was evaluated based on the copper content, texture, alkalinity and bacterial load of different components of preserved eggs. **Results** Compared with preserved eggs without spots (group A) and the fresh duck eggs (group D), the metal compounds would be deposited on the surface of the eggshell of preserved eggs with many spots (group B) and preserved eggs with few spots (group C), which made it dark, and even form small black spots and spots. However, the metal compound was mainly concentrated on the surface of the eggshell and the eggshell membrane, and repair the egg that had been corroded by lye while plugging the holes and prevented the entry of microorganisms, adjusted the alkalinity in the egg, and the copper content of the edible part was also

基金项目: 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-42-26)、湖北省动物胚胎工程与分子育种重点实验室项目(2023ZD108)、湖北省农业科学院“青年拔尖人才”培养计划项目(2022)

Fund: Supported by the Ministry of Finance and Ministry of Agriculture and Rural Affairs: National Modern Agricultural Industrial Technology System (CARS-42-26), the Hubei Provincial Key Laboratory of Animal Embryo Engineering and Molecular Breeding (2023ZD108), and the Top Talent Training Program of Hubei Academy of Agricultural Sciences (2022)

***通信作者:** 杜金平, 研究员, 主要研究方向为家禽育种与产品加工研究。E-mail: ddjinpin@163.com

***Corresponding author:** DU Jin-Ping, Professor, Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China. E-mail: ddjinpin@163.com

within the safe range. While the preserved eggs of group C had better quality, they also had a longer storage period. **Conclusion** The research shows that the use of appropriate amount of copper sulfate has a positive effect on the quality of preserved eggs and the content of copper in edible parts, and can also allay consumers' doubts about the health of preserved eggs.

KEY WORDS: preserved egg; eggshell appearance; internal quality; micro structure; copper content

0 引言

皮蛋颇受消费者的喜爱,是我国传统蛋制品之一,它是由鲜鸭蛋采用食用碱与辅料腌制而成^[1],皮蛋的风味物质相较于鲜鸭蛋大幅增加而具有鲜美味道和独特回味,皮蛋的蛋白质、氨基酸和矿物质含量更高,易被人体消化吸收^[2],且具有一定的抗炎抗癌作用^[3]。随着人们生活水平提高,对皮蛋的营养和安全提出了更高的要求。传统皮蛋的制作过程中通常加入一种中路黄的含铅原料,铅作为一种有毒的重金属,通常对人体的健康有很大威胁,已被禁用^[4]。皮蛋加工现代工艺已完成了铜代铅的工艺进步,使用铜、铁、锌等金属元素代替铅^[5-6],研究表明,“铁法”所得皮蛋合格率低,“锌法”蛋黄凝固性好,但产品容易出现“碱伤”“烂头”现象,“铜法”所得产品质量最好^[6-8]。因此,市面上所售的无铅皮蛋均是用硫酸铜生产的产品。但是皮蛋壳上会出现黑色、灰黑色深色斑点^[9-10],或红棕色连片斑块^[11],使消费者产生安全疑虑,担心食用带有深色斑点(块)的皮蛋会危害健康^[12]。可见,皮蛋壳外观的这些“瑕疵”极大地影响了消费者对皮蛋的选购意愿。赵燕等^[13]用电感耦合等离子发射光谱法测定了鲜蛋及皮蛋中多种金属元素,结果表明,鲜鸭蛋在经过腌制后,各部位的金属元素含量明显升高,并且呈现出由外到内逐渐减少的趋势。TU等^[14]用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)检测了不同金属元素腌制的皮蛋,其中铜法腌制的皮蛋,蛋壳铜含量为 235.01 $\mu\text{g/g}$,是蛋白(28.20 $\mu\text{g/g}$)和蛋黄(30.21 $\mu\text{g/g}$)铜含量的 10 倍左右,可食用部分(蛋白和蛋黄)检测结果均未超过《食品卫生标准》规定的蛋类中铜含量不得超过 5 mg/kg 的阈值。这些研究都证实了加工皮蛋所用的铜并不会在蛋内部的可食性部分过多积累。那么不同外观皮蛋的内部品质如何?本研究在大批量试验的基础上,选取了相同碱浓度下,有铜配方制作的外观分别有大块黑斑和少量黑点的皮蛋,及有碱、无铜配方制作的无斑点皮蛋,并以鲜鸭蛋为空白对照,测试比较了蛋壳感官色度、蛋壳微观结构、蛋黄蛋白凝胶色度、质构特性、游离碱度、内容物菌落总数等关键指标,以期寻找皮蛋外观与内部品质之间的某些关联,为消费者从皮蛋外观选购皮蛋提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜鸭蛋(湖北省农科院畜牧兽医研究所金水试验基地)。

食盐(食品级,湖北盐业集团有限公司); NaOH、 CuSO_4 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

FA2004B 型电子天平、YP2002 型电子天平(精度 0.1 mg,上海越平科学仪器有限公司); CR400/410 型色彩色差计(日本 Konika-Minolta 公司); SUPRATM 55 型场发射扫描电镜(日本 Hitachi 公司); WAX-III-B 型微波消解装置(韶关市泰宏医疗器械有限公司); ICE3500 型原子吸收测定仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); EZ-SX 质谱仪[岛津仪器(苏州)有限公司]。

1.3 方法

1.3.1 皮蛋腌制方法与分组

皮蛋腌制流程如图 1 所示。

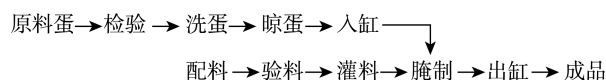


图 1 皮蛋腌制流程

Fig.1 Process of curing preserved eggs

选同厂家“天湖牌”皮蛋抽取不同外观皮蛋,每组各 200 枚,“天湖牌”皮蛋均由清洗后的新鲜鸭蛋采用相应配方工艺浸泡法加工制得。有碱无铜的料液配方为 NaOH 添加量 5.4% (m:m),不添加 CuSO_4 ,取外观无斑点皮蛋(A组);有碱有铜的料液配方为: NaOH 添加量 5.4% (m:m), CuSO_4 添加量 0.44% (m:m),取蛋壳表面有极明显黑斑的皮蛋(B组)和少量斑点的皮蛋(C组),未经腌制的鲜鸭蛋作为对照(D组)。D组鲜蛋部分水浴熟制,使蛋白蛋黄凝固备用。

1.3.2 样品各部分的分离和取样

4 组蛋分别剥壳后,用镊子将蛋壳内部的蛋膜与蛋壳部分完全分离,分别作为蛋壳和蛋膜,烘箱 60℃烘干至恒重后备用。

剥壳后的蛋制品可食性部分(蛋白与蛋黄),一部分在无菌条件下搅打成泥状,冷冻备用;一部分将蛋白与蛋黄完全分离,备用。

1.3.3 色度的测定

采用校准后的色彩色差计分别测定蛋壳外表面、壳膜贴近蛋壳的一面、蛋白外层、蛋黄外层的色度, 每个样品选取 15 个点测试, 按照公式(1)计算色度, 并用 SPSS 24.0 软件对色度差异性进行分析。

$$E = 0.5\sqrt{(a^* \times a^* + b^* \times b^* + L^* \times L^*)}$$
 (1)

式中, E 为色度值; L^* 为亮度值; a^* 为红绿值; b^* 为黄蓝值。

1.3.4 蛋壳及壳膜超微结构观察

取不同组蛋的中部蛋壳及对应壳膜, 蒸馏水清洗干净后置于烘箱晾干水分至恒重, 将蛋壳、壳膜样本喷金后置于场发射扫描电镜下观察, 分别在 500、1000 倍镜头下观察得到超微结构图^[11,15]。

1.3.5 质构的测定

采用质构仪测定皮蛋和熟制鸭蛋的质构性质^[16]。整个皮蛋蛋清和蛋黄样品分别采用 36 mm 柱形穿刺探头压缩, 每个样品做 2 次轴向压缩, 蛋黄形变为 20%, 测定均在室温完成。力距形变测前速率 5 mm/s, 测后速率 5 mm/s, 行程 5 mm。对质构曲线通过软件分析得到硬度等质构参数。

1.3.6 不同部位铜含量的测定

A、B、C、D 组皮(鸭)蛋采集到的蛋壳、壳膜、蛋白、蛋黄 4 个部位分别采用湿法消解法^[17]消解处理, 原子吸收分光光度计测量样品中铜元素的真实浓度。空心阴极灯电流 12 mA, 狭缝宽 0.2 nm, 助燃器乙炔-空气火焰。每组 15 个重复取平均值。用各部位的质量乘以该部位铜离子浓度, 得到其总含量。

1.3.7 游离碱度及 pH 的测定

按照 GB/T 5009.47—2003《蛋与蛋制品卫生标准的分析方法》测定皮蛋蛋白及蛋黄的 pH 和游离碱度。

1.3.8 菌落总数的测定

按照 GB/T 4789.19—2003《食品卫生微生物学检验蛋与蛋制品检验》的要求测定皮蛋内容物的菌落总数, 微生物限量标准参照 GB 2749—2015《食品安全国家标准 蛋与蛋制品》。

1.4 数据处理

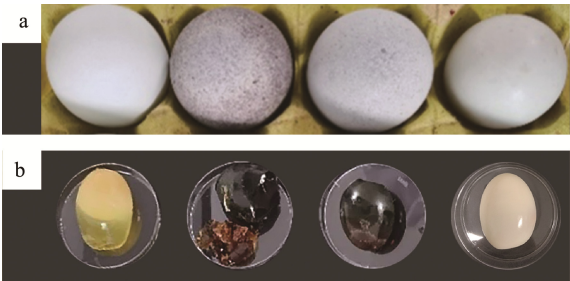
所有测定结果以平均值±标准偏差表示。运用 SPSS

24.0 软件对数据进行单因素方差分析, 采用 Duncan 法检验, 以 $P<0.05$ 为差异显著。采用 Oringin 95 作图。

2 结果与分析

2.1 蛋壳外观与剥壳后感官品质观察

图 2 展示了不同组蛋壳外观和内部状态, 表 1 则对不同组别进行了感官描述。通过比较不同皮蛋和鲜蛋的蛋壳外观, 可以发现 A 组外观和 D 组没有明显区别, B 组有明显块状黑色大斑点, C 组只有少量黑色小斑点, A 组和 C 组的外观更易让消费者接受。剥壳后, 通过对比, A 组蛋白呈现金黄色且富有弹性, 蛋黄外层为金黄色, 内层为浅黄色, B 组和 C 组蛋白则是呈现茶棕色, B 组的蛋白不透明且弹性一般, 剥壳时小头部分更易破碎, 皮蛋完整度不高, C 组的蛋白为半透明状, 弹性较好, 皮蛋剥开后更为完整, B 组和 C 组蛋黄外层都为茶绿色, 但 B 组内层蛋黄颜色更深呈墨绿色, C 组则为深绿色。通过品尝, A 组、B 组和 C 组都具有皮蛋特有的风味, A 组和 B 组都带有碱味, C 组带有感官较好的清凉感, D 组则是带有淡淡腥味。从外观和感官品质综合评价, C 组更能让人接受, 更有消费欲望。



注: 从左至右分别为 A、B、C、D 组蛋壳外观(a)和剥壳后蛋内容物直观图(b)。

图 2 各组皮蛋蛋壳外观及剥壳后内质直观图

Fig.2 Eggshell appearance of each group of preserved (duck) eggs and the direct view of internal quality after shelling

表 1 不同蛋壳外观的皮蛋感官描述
Table 1 Sensory description of preserved eggs with different eggshell appearance

分组	蛋壳外观	蛋膜	离壳性	蛋白	蛋白凝固状态	蛋黄	口感
A	蛋壳青绿色, 洁净无瑕点	洁净无瑕点	较易剥离	金黄色, 较有弹性	凝固性较好	外层金黄色, 内层浅黄色	有皮蛋特有的风味, 涩口, 略有碱味
B	大量黑色瑕点	大量黑色瑕点	部分蛋清与蛋壳黏连一起, 不易剥离	不透明的茶棕褐色、弹性一般	凝固性一般	外层茶绿色, 内层墨绿色	具有皮蛋特有的味道, 稍有碱味
C	蛋壳少量黑色瑕点	少量黑色瑕点	较易剥离	半透明的茶棕褐色、弹性较好	凝固性较好	外层茶绿色, 内层深绿色, 色层明显	具有皮蛋特有的味道, 有清凉感
D	蛋壳青绿色, 无瑕点	结净无瑕点	熟制后易剥离	乳白色, 不透明, 弹性较好	凝固性较好	整体呈现均匀淡黄色	具有淡淡腥味

2.2 蛋壳、壳膜、蛋白与蛋黄的色度测定

由于鲜蛋蛋清呈液化状态,不便测量,所以未测鲜蛋蛋清的色度。从表 2、3 可以看出,B 组和 C 组皮蛋的蛋壳及壳膜 E 值及 L^* 都要低于 D 组和 A 组,且与 A 组具有显著差异($P<0.05$)。这是由于铜离子与蛋内释放的含硫化合物作用产生硫化铜沉淀,沉积在蛋壳表面并侵蚀壳膜,导致蛋壳及壳膜色度及亮度值降低,且铜离子浓度越高,该现象越明显,这与皮蛋外观表现相一致^[9]。从表 4、5 可以看出 A 组皮蛋蛋白的 E 、 L^* 、 b^* 高于 B、C 组。可能是蛋白内的氨基与羰基发生美拉德反应,生成了棕褐色物质,也有研究表明蛋内存在的矿物质与巯基、二硫键反应,会产生墨绿色或黑褐色物质使蛋黄呈现深绿色或墨绿色或者是强碱作用蛋白产生的 H_2S 、 NH_3 与金属盐以及一些氧化还原活性大的蛋白络合物生成各类色素物质^[18-20]。A 组皮蛋蛋黄的 b^* 为 32.37 ± 4.17 ,与 B、C 组有显著差异($P<0.05$),A 组皮蛋在形成凝胶的过程中表现出金黄色,颜色更独特^[20]。通过色度测定,能从数据上更直观地对不同皮蛋外观和内质的色泽进行对比,A 组和 D 组的外壳更加有光泽,A 组的内质颜色更浅,更易受部分年轻群体欢迎。

表 2 不同皮蛋壳壳色度测定
Table 2 Determination of eggshell chromaticity of different preserved eggs

分组	L^*	a^*	b^*	E
A	81.06 ± 1.29^a	-5.79 ± 0.57^c	5.89 ± 0.29^b	81.48 ± 1.26^a
B	51.48 ± 4.00^c	0.36 ± 1.09^a	7.15 ± 1.82^{ab}	52.00 ± 4.20^c
C	72.73 ± 1.93^b	-2.19 ± 0.29^b	7.47 ± 0.63^{ab}	73.15 ± 1.92^b
D	77.46 ± 0.53^{ab}	-4.37 ± 0.72^c	8.99 ± 0.89^a	78.11 ± 0.49^{ab}

注:表中同列不同字母表示差异显著($P<0.05$),下同。

表 3 不同皮蛋壳膜色度测定
Table 3 Determination of eggshell membrane chromaticity of different preserved eggs

分组	L^*	a^*	b^*	E
A	95.88 ± 0.76^a	0.68 ± 0.37^b	5.44 ± 1.41^c	96.04 ± 0.85^a
B	82.03 ± 1.20^c	0.42 ± 0.41^b	13.15 ± 1.97^a	83.11 ± 0.87^c
C	88.48 ± 2.73^b	-0.41 ± 0.36^c	10.01 ± 1.05^b	89.05 ± 2.79^b
D	93.67 ± 2.23^a	2.37 ± 0.28^a	1.56 ± 0.38^d	93.71 ± 2.24^a

表 4 不同皮蛋蛋白色度测定
Table 4 Determination of albumen chromaticity of different preserved eggs

分组	L^*	a^*	b^*	E
A	39.15 ± 19.17^a	-0.63 ± 0.51^c	5.57 ± 2.81^a	39.57 ± 19.34^a
B	19.27 ± 3.51^b	0.63 ± 1.12^a	3.59 ± 1.10^a	19.72 ± 3.25^a
C	20.55 ± 2.26^a	0.08 ± 1.07^b	4.58 ± 0.74^a	21.11 ± 2.16^a
D	—	—	—	—

注:—代表未测定。

表 5 不同皮蛋蛋黄色度测定
Table 5 Determination of yolk chromaticity of different preserved eggs

分组	L^*	a^*	b^*	E
A	64.17 ± 4.12^a	7.77 ± 3.12^a	32.37 ± 4.17^b	72.46 ± 4.37^a
B	23.93 ± 1.00^b	-1.82 ± 0.24^b	5.12 ± 1.37^c	24.56 ± 1.25^b
C	25.68 ± 1.83^b	-2.52 ± 0.39^b	5.13 ± 0.50^c	26.32 ± 1.74^b
D	48.64 ± 6.88^c	7.81 ± 4.32^a	49.05 ± 2.62^a	69.92 ± 4.01^a

2.3 蛋壳微观结构观察

由图 3 可知,鲜蛋壳表面结构严密,并覆有油膜层,而皮蛋壳表面结构疏松,且存在较大气孔,这是因为在皮蛋腌制过程中,随着碱浓度的增大,蛋壳腐蚀程度加剧,导致皮蛋蛋壳表面气孔增大^[5]。B 组黑斑区域通过电镜观察可以看到大片腐蚀区域及气孔处有结晶物质,徐雯等^[18]通过研究硫酸铜对皮蛋腌制过程的影响发现,随着碱液与蛋白质发生反应,释放出 H_2S 及含硫化合物,与铜离子结合形成硫化铜沉淀,对蛋壳及壳膜进行堵孔,并且抑制碱液的渗透。并且高浓度铜离子会导致皮蛋壳表面沉积大量黑色斑点,即形成“麻壳”蛋,有研究表明,其主要成分是金属沉淀物^[10,21],这些沉淀物在进行堵孔的同时,“修补”腌制过程中出现的腐蚀孔,并附着在蛋壳形成黑斑^[9]。从图 4 可以看出,B、C 组壳膜包裹着颗粒物,说明壳膜是由大量致密的纤维组成的网状结构,能够阻截直径微小的颗粒物。由此推测,皮蛋的蛋壳及壳膜会拦截大部分的铜离子,防止腌制液中的金属离子向蛋内可食性部分过量迁移积累。

2.4 皮蛋蛋黄蛋白质构分析

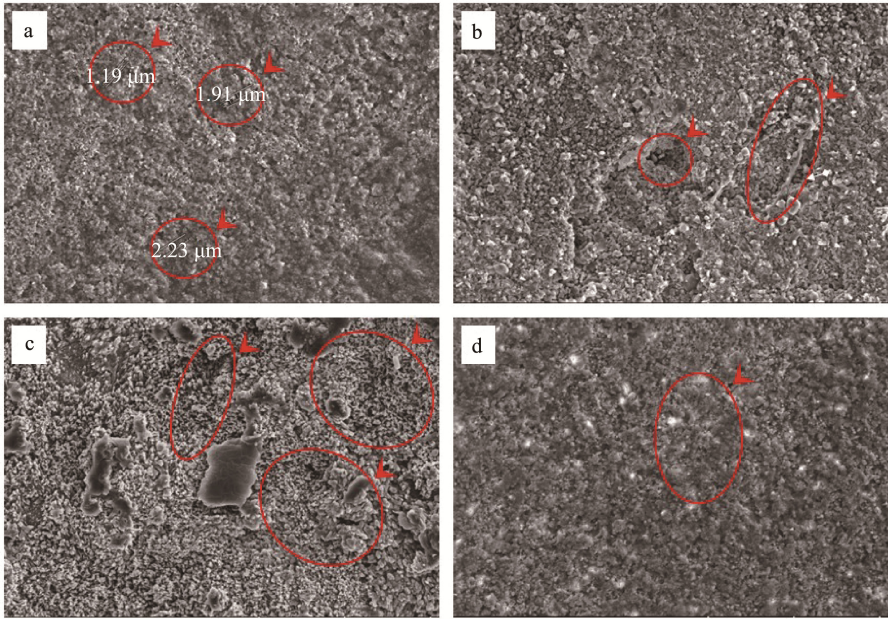
由表 6 可知,D 组的蛋白具有更高的硬度和咀嚼性,而蛋黄的硬度和咀嚼性最低,B 组和 C 组的蛋白硬度和咀嚼性较低,体现出更软的质地,B 组蛋白硬度最低,常常伴随有碱伤发生甚至更易发生碱伤现象,但是蛋黄硬度和咀嚼性更高,A 组的蛋白硬度和咀嚼性略高于 B、C 组,这可能是由于 A 组蛋一直处于碱液中蛋白中水分减少,二硫键所占的比例增加使得蛋白质的结构更加稳定,增加了其硬度和咀嚼性^[22],而 B、C 由于金属化合物调控碱液的渗透作用,水分降低较慢,蛋白凝胶稍软一些^[20],对于这 4 种样品蛋白和蛋黄的口感,都能被消费者所接受,消费者可以根据自己的喜好去选择蛋的种类。

2.5 不同蛋壳外观的皮蛋对不同部位铜含量的影响

由表 7 可知,对照组(D 组)蛋中蛋白和蛋黄中含有少量的铜,在腌制过程中未加铜离子的情况下,D 组蛋壳、壳膜、蛋白中的铜含量都比 A 组的铜含量略高,但 A 组中蛋黄的铜含量比 D 组略高,可能由于蛋鸭从饲料、饮水中的铜更易在蛋黄中积累,使原料蛋的蛋黄铜含量高于蛋清。加上腌制过程中深入蛋内的总铜量是比较少的,所以进入

蛋清的铜与进入蛋黄的铜而带来的增加不及原料原本含铜的差异, 而 B、C 组蛋壳、壳膜及蛋黄的铜含量较 D 组明显升高且有显著差异($P<0.05$), 其中蛋壳及壳膜的铜含量要高于蛋白及蛋黄, 这一现象与赵燕等^[13]的结果相似, 腌制液中的铜离子主要集中在蛋壳与壳膜上, 这与电镜所观察到的结果一致, 只有少量的铜离子进入蛋内, 也不排除

鸭蛋腌制前所自带的铜离子。与其他金属元素相比, 引起铜中毒的剂量要更大, 且合适的剂量对人体基本无害, GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中未对食品中的铜含量进行限定, 但各组蛋中可食用部分(蛋白和蛋黄)检测结果均未超过《食品卫生标准》规定的蛋类中铜含量不得超过 5 mg/kg 的阈值^[23], 说明皮蛋可食



注: a~d 分别为 A~D 组蛋壳微观结构, 图 4 同。

图 3 各组蛋壳 1000 倍电镜下的微观结构

Fig.3 Microstructure of eggshell in each group under 1000× electron microscope

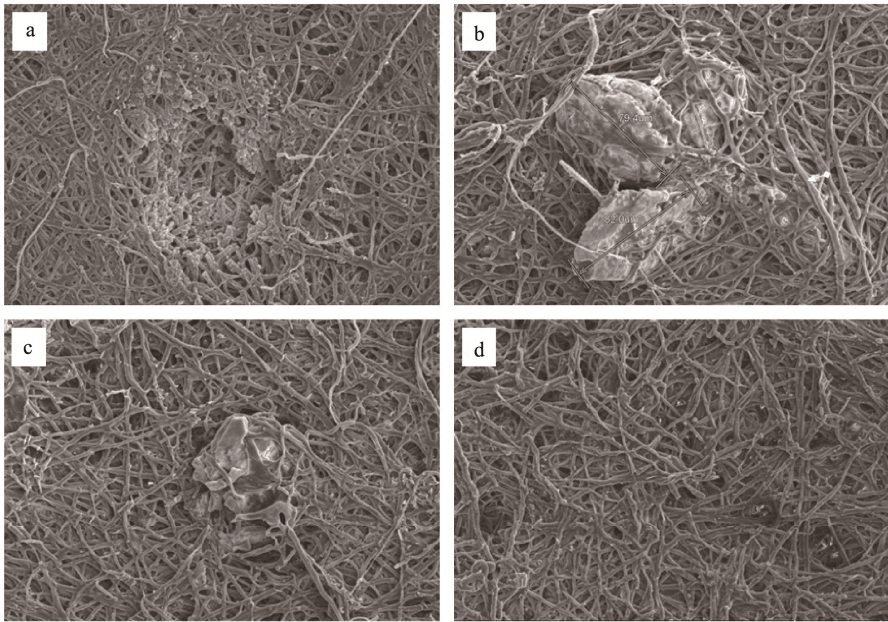


图 4 各组皮蛋壳膜 500 倍电镜下的微观结构

Fig.4 Microstructure of eggshell membrane of each group under 500× electron microscope

表 6 不同皮蛋蛋黄和蛋白质构分析
Table 6 Textural analysis of yolk and albumen of different preserved eggs

分组	蛋黄硬度/N	蛋黄咀嚼性/N	蛋白硬度/N	蛋白咀嚼性/N
A	1.15±0.33 ^b	1.52±0.15 ^b	3.11±0.14 ^b	4.72±0.18 ^b
B	1.81±0.22 ^a	2.52±0.41 ^a	2.51±0.18 ^c	4.21±0.21 ^c
C	1.79±0.11 ^a	2.10±0.22 ^a	2.88±0.25 ^c	4.08±0.33 ^c
D	0.81±0.35 ^c	1.21±0.12 ^c	3.52±0.11 ^a	5.31±0.11 ^a

用部位中的铜含量未超过成人每日最高耐受量，是安全的。研究表明，蛋壳的主要成分是碳酸钙，且蛋壳表面有多层微孔结构，有一定的吸附功能^[24]，而蛋壳膜是一种具有良好透气性、吸附性的半透膜，由高度交联的蛋白纤维组成^[13]。因此，在腌制过程中，蛋壳的微孔结构吸附了部分铜离子并不断堆积堵塞气孔及壳膜的网状结构也拦截了部分铜离子，有效防止了铜离子浓度过高和碱浓度过高影响皮蛋的品质^[25]。B、C 组皮蛋的铜离子主要分布在蛋壳和壳膜，而可食用部分的蛋白及蛋黄中占比很小，由此说明，皮蛋可通过食用前剥壳来去除绝大部分的铜元素，而腌制时使用硫酸铜不会对皮蛋的食用安全性造成威胁。

2.6 不同蛋壳外观的皮蛋对游离碱度的影响

皮蛋在腌制的过程中，料液中的碱液通过蛋壳上的气孔和腐蚀孔逐渐向蛋内渗透，使蛋白、蛋黄的碱度、pH 不断增加。从表 8 可以看出，A 组皮蛋蛋白碱度为(300.83±5.36) mg/100 g，蛋黄碱度为(238.00±8.49) mg/100 g，要远远高于 B、C、D 组，且具有显著性差异($P<0.05$)。这种现象可能是由于铜离子形成的沉淀堵住了蛋壳表面的气孔及因强碱造成的腐蚀孔，使碱液渗透的速率降低，使得 B、C

组的碱度低于 A 组，各组的 pH 也呈现出相同的趋势。过高浓度的碱会导致皮蛋蛋清出现“碱伤液化”现象^[26-28]。添加硫酸铜以后，部分铜离子与碱反应调节了腌制液的碱度，铜离子也会与蛋内游离出来的硫离子反应形成硫化铜沉积在蛋壳表面堵塞气孔，抑制碱液进入蛋内，可有效预防皮蛋“碱伤”^[29]。

2.7 不同蛋壳外观的皮蛋对菌落总数的影响

为了探究不同蛋壳外观的皮蛋对菌落总数的影响，测定了不同组皮(鲜)蛋的菌落总数，结果如图 5 所示，A 组皮蛋的载菌量最高，A 组与 C 组菌落总数相差近 10 倍，添加硫酸铜之后其菌落总数明显降低，且 C 组比 B 组的载菌量更少，说明在皮蛋加工过程中铜离子有一定的抑菌作用，抑制作用随铜离子浓度增加而增强。有研究表明，金属离子对溶菌酶活性有影响，其中铜离子、锌离子对溶菌酶有激活作用^[30-31]，腌制过程中，铜离子维持了鸭蛋内溶菌酶活性，抑制了部分微生物的生长繁殖，使腌制成熟的皮蛋中菌落总数更低，被堵孔的皮蛋也能阻止部分细菌进入蛋内引起皮蛋的变质。

3 结 论

在皮蛋腌制的过程中，添加硫酸铜对碱液的渗透有抑制作用，铜离子浓度越高，蛋黄及蛋白的游离碱度越低，主要源自铜离子与蛋内释放的 H₂S 和含硫化物作用形成硫化铜沉淀，堵塞蛋壳的气孔，并沉积在蛋壳表面形成“黑斑”，检测发现皮蛋表面“黑斑”严重的皮蛋其中铜离子浓度更高。对皮蛋不同部位的铜含量进行检测后发现，蛋壳及壳膜的铜含量最高，蛋黄和蛋白只有微量铜，食用硫酸

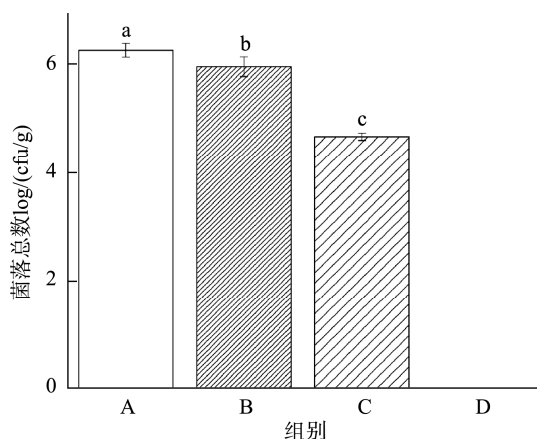
表 7 不同蛋壳外观的皮蛋对不同部位铜含量的影响(n=3, mg/kg)
Table 7 Effects of preserved eggs with different eggshell appearances on copper content in different parts (n=3, mg/kg)

分组	蛋壳	壳膜	蛋白	蛋黄	可食用部分
A	0.32±0.10 ^c	9.22±3.54 ^c	0.78±0.09 ^c	1.05±0.22 ^c	0.86±0.13 ^c
B	131.13±28.45 ^a	432.00±22.76 ^a	3.18±1.08 ^a	4.80±2.15 ^a	3.61±1.51 ^a
C	20.33±3.75 ^b	150.67±24.64 ^b	1.72±0.13 ^b	3.50±0.77 ^a	2.25±0.32 ^a
D	1.23±0.98 ^c	21.26±13.76 ^c	3.10±1.10 ^a	0.22±0.10 ^d	2.24±0.80 ^a

表 8 不同蛋壳外观的皮蛋对游离碱度及 pH 的影响(n=3)
Table 8 Effects of preserved eggs with different eggshell appearance on free alkalinity and pH (n=3)

分组	蛋白		蛋黄	
	碱度/(mg/100 g)	pH	碱度/(mg/100 g)	pH
A	300.83±5.36 ^c	11.60±0.05 ^c	238.00±8.49 ^c	11.22±0.15 ^c
B	135.33±17.72 ^d	10.22±0.04 ^d	140.36±4.92 ^d	10.28±0.02 ^d
C	136.40±5.95 ^d	10.03±0.04 ^c	71.28±26.13 ^c	9.92±0.04 ^c
D	30.69±6.50 ^e	8.71±0.10 ^f	—	5.92±0.16 ^f

注：—代表不存在。



注: 不同小写字母代表差异显著, $P < 0.05$ 。

图 5 不同蛋壳外观的皮蛋对菌落总数的影响($n=3$)

Fig.5 Effects of preserved eggs with different eggshell appearance on the total number of colonies ($n=3$)

铜腌制的皮蛋不会对身体健康造成影响。且发现随着硫酸铜的使用量增加, 皮蛋载菌数减少, 可延长皮蛋的贮藏期, 同时硫酸铜的使用还可以调节碱度减少皮蛋“碱伤”现象, 生产出优质皮蛋。因此, 控制硫酸铜的使用量, 是形成外观和品质优质皮蛋的关键, 同时, 为正确认识皮蛋斑点提供支持, 对于消费者选择皮蛋提供指导。

参考文献

- [1] 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 Chem*, 2023, 404: 134756.
- [2] TAN J, LIU T, YAO Y, *et al.* Changes in physicochemical and antioxidant properties of egg white during the Maillard reaction induced by alkali [J]. *LWT*, 2021, 143: 111151.
- [3] ZHENG M, CHEN S, YAO Y, *et al.* A review on the development of pickled eggs: Rapid pickling and quality optimization [J]. *Poult Sci*, 2022, 102: 102468.
- [4] 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 Res Int*, 2022, 162: 111989.
- [5] 张程, 王洋, 雷蕾, 等. 腌制剂及复配对无重金属盐皮蛋品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(6): 43–49.
- [6] 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, (12): 164–167.
- [7] 于沛, 王修俊, 徐雯, 等. 贵州三穗特色黄皮蛋加工过程中凝胶形成及颜色变化分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(19): 65–73.
- [8] ZHAO Y, CAO D, SHAO Y, *et al.* 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 Hydrocolloid*, 2020, 98: 105281.
- [9] 乐立强. 皮蛋表面斑点成分分析与控制方法的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [10] 孙静, 皮劲松, 潘爱鑫, 等. 皮蛋壳斑点成分分析[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(22): 5478–5482, 5503.
- [11] 孙静, 杨雪, 周彬, 等. 皮蛋壳表层红色斑块成分的分析与鉴定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(15): 4883–4890.
- [12] HU CY, SHUI BN, YANG XL, *et al.* Trophic transfer of heavy metals through aquatic food web in a seagrass ecosystem of Swan Lagoon, China [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 762: 143139.
- [13] 赵燕, 李鑫, 李建科, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅法皮蛋中的多种无机元素[J]. *食品科学*, 2010, 31(24): 337–340.
- [14] TU YG, ZHAO Y, XU M, *et al.* Simultaneous determination of 20 inorganic elements in preserved egg prepared with different metal ions by ICP-AES [J]. *Food Anal Method*, 2013, 6(2): 667–676.
- [15] 巩雪男. 环境扫描电镜在地质中的应用与研究[J]. *西部探矿工程*, 2022, 34(4): 61–64.
- [16] ZHANG R, YAO F, NING Z. Characterization of four thermogelled egg yolk varieties based on moisture and protein content [J]. *Poultry Sci*, 2023, 102: 102499.
- [17] 李怡佳, 李昱. 农产品中重金属元素前处理与检测方法探讨[J]. *农家参谋*, 2022, (5): 70–72.
- [18] 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.
- [19] TAN J, YAO Y, WU N, *et al.* Color, physicochemical characteristics and antioxidant activities of preserved egg white pickled at different

- temperatures [J]. LWT, 2022, 164: 113685.
- [20] 王萍. 清料加工工艺制备的黄皮蛋理化特性及凝胶品质研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- WANG P. Study on physicochemical properties and gel quality of yellow preserved eggs prepared by cleaning technology [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.
- [21] 王良玉. 锌盐和铜盐在皮蛋加工中的应用及对产品品质的影响[J]. 农产品加工(学刊), 2005, (11): 77-78, 81.
- WANG LY. Application of zinc salt and copper salt in preserved egg processing and their effect on product quality [J]. Farm Prod Process, 2005, (11): 77-78, 81.
- [22] LUO W, XUE H, XIONG C, *et al.* Effects of temperature on quality of preserved eggs during storage [J]. Poultry Sci, 2020, 99(6): 3144-3157.
- [23] 阎华, 汤尚文. 皮蛋中铜含量超标研究[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(6): 292-293.
- YAN H, TANG SW. Study on the content of Cu in preserved eggs exceeding the standard [J]. Jiangsu Agric Sci, 2012, 40(6): 292-293.
- [24] 董发勤, 郑飞, 代群威, 等. 钙华非经典沉积的纳米生长过程与调控机制初探——以九寨沟—黄龙钙华形成为例[J]. 中国岩溶, 2021, 40(1): 55-67.
- DONG FQ, ZHENG F, DAI QW, *et al.* Nanoscale growth process and regulation mechanism of travertine nonclassical deposition: A case study of Jiuzhaigou-Huanglong travertine formation [J]. Carsol Sin, 2021, 40(1): 55-67.
- [25] 张玉珠. 蛋壳及蛋壳膜的重金属吸附性试验[J]. 中国畜牧业, 2019, (5): 58-59.
- ZHANG YZ. Experiment on heavy metal adsorption of eggshell and eggshell membrane [J]. China Anim Ind, 2019, (5): 58-59.
- [26] 高雪婧. 强碱诱导的蛋清蛋白凝胶“碱伤液化”行为研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2021.
- GAO XJ. Study on “Alkali liquefaction” behavior of egg white protein gel induced by strong alkali [D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2021.
- [27] XUE H, HAN T, ZHANG Q, *et al.* Combined effects of NaOH, NaCl, and heat on the characteristics of ovalbumin gel and the exploration of the mechanism of transparent gel formation [J]. Food Hydrocolloid, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108589>
- [28] XUE H, HAN T, XU M, *et al.* Processing technology, principle, and nutritional characteristics of preserved eggs: A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2022, 128: 265-277.
- [29] ZHAO Y, CHEN Z, LI J, *et al.* Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling [J]. Food Chem, 2016, 203: 323-330.
- [30] 赵宁. 鹌鹑蛋清溶菌酶的分离纯化及其性质研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
- ZHAO N. Isolation, purification and characterization of lysozyme from quail egg white [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009.
- [31] WANG C, MENG Y, NING Q, *et al.* Identification of preserved egg white protein glycation and insight into the bioactivity [J]. Int J Food Sci Technol, 2022, 57(8): 4963-4972.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



孙 静, 博士, 副研究员, 主要研究方向为蛋品加工研究。
E-mail: sammi8866@sina.com



杜金平, 研究员, 主要研究方向为家禽育种与产品加工研究。
E-mail: ddjinpin@163.com