

溏心皮蛋蛋白胶体中松花晶体的多少 与其镁离子含量的相关性

商业部食品检测科学研究所 李树青
中国人民大学商品学系 王庆玉 谢盛良

摘 要

本文主要报道对溏心皮蛋蛋白凝胶体中生长的松花晶体的多少与其镁离子含量进行定量比较研究的结果。我们的分析数据表明、皮蛋蛋白胶体中镁离子含量达到90ppm以上时可以生长出可见松花,低于80ppm时则很难长出松花,证明这两者之间存在着高度的正相关性。实验结果还表明,有松花的正常皮蛋,其蛋白镁含量在90~125ppm之间,蛋白中的镁主要来自鲜蛋白本身(约占46%)和料液(约占54%)。

前 言

我国的传统食品皮蛋(又叫松花蛋)的一个重要感官特征就是在蛋白凝胶体中生长着很多类似于松枝图案的美丽的晶体簇(俗称松花),然而,长期以来对松花的成份和由来一直众说不一,直到1988年才有文献报道,确认松花晶体成份是纤维状氢氧化镁水合晶体。^[1]本研究工作就是在原研究基础上深入研究松花晶体的多少与镁离子浓度的相关性、确定蛋白中镁离子的来源,探讨影响松花晶体形成的因素。有关这方面的研究工作尚未见研究报道。

材料与仪器

材料

1. 鲜鸭蛋、成品皮蛋、半成品皮蛋:取自北京市蛋品加工厂和北京市南郊蛋品加工厂
2. 泡蛋料液:取自北京市蛋品加工厂
3. 猪肝标准物:商业部食品检测研究所研制

仪器

1. 日立Z-8000型偏振塞曼原子吸收分光光度计
2. 自控电热石墨消化炉:核工业部第五研究所研制。

实验方法

1. 镁离子含量测定方法

有关测定食品中镁离子含量的方法较少,测定皮蛋中镁含量的方法则没有。因此,采用常规的原子吸收分光光度法测定皮蛋中的镁含量。为了验证所用实验条件的可靠性,做了回收率实验及猪肝标准物校正实验。实验结果表明下列实验条件可有效地测定皮蛋中的镁含量。

样品消化条件:精确称取样品0.5~2.0克,加5mlHNO₃-HClO₄(4:1)混合酸,放置一会,用自控电热消化器加热到80℃左右2小时,升温至100℃2小时,再升温至120℃2小时,140℃1小时,160℃2~3小时,直到变为1~2ml无色透明溶液为止,定容待测。

原子吸收测定条件:空气-乙炔火焰、灯

电流7.5mA、波长285.2nm、狭缝1.3nm、空气压力1.60kg/cm²(9.5L/min),燃气0.20kg/cm²、火焰度高7.5mm。

计算方法:标准曲线法。

2取样方法:

皮蛋样品采用均浆、干粉和随机切片直接消化等三种方法;料液取样取1.0ml。

结果与讨论

实验结果

1. 正常皮蛋全蛋白中镁离子含量

测定37枚有较多松花晶体的正常成品全蛋白中的镁含量,其平均含量为117.2ppm,实测数据为145.1、135.4、120.4、97.8、134.0、120.0、184.0、82.8、108.3、63.3、102.2、116.8、133.7、92.9、92.9、183.5、79.0、99.6、115.8、115.5、60.6、125.9、123.8、122.1、102.7、120.0、109.3、92.9、94.9、183.5、99.6、115.8、115.5、125.9、160.9、123.8、122.1。

2. 无松花和有很少松花的蛋白中的镁含量:测这类样品8个,镁平均含量只有48.4ppm,变化范围为15~83ppm,实测数据为:35.7、15.9、60.6、63.3、20.0、43.0、64.8、83.6。

3. 皮蛋蛋白不同部位的镁含量:

①取松花晶体多的皮蛋、只测定松花晶体的镁含量(将松花晶体部位用手术刀切下并尽可能少取无晶体蛋白),结果表明镁含量相当高,均在500ppm左右,个别高达1509ppm,实测数据为:498.4、620.4、590.5、436.4、510.0、1509.5。

②将皮蛋蛋白纵向随机切成两半,分别测各半边的镁含量,结果表明两边镁含量差异很大,含量高低同晶体多少成正比,测定结果见下表1。

4. 鲜鸭蛋蛋白中镁离子含量

测定了取自北京市蛋品加工厂的18个鲜鸭蛋蛋白的镁含量,平均值为53.8,变化范围在

表1. 皮蛋蛋白分成二半后各边镁含量

| 蛋号 | 松花多少 | 镁含量ppm |
|-----|--------|--------|
| 1—左 | 4朵大松花 | 116.8 |
| 1—右 | 没有松花 | 6.9 |
| 2—左 | 表面布满松花 | 151.0 |
| 2—右 | 5朵松花 | 130.5 |
| 3—左 | 表面布满松花 | 120.1 |
| 3—右 | 仅一朵小松花 | 46.8 |
| 4—左 | 4朵小松花 | 89.3 |
| 4—右 | 4朵大松花 | 110.5 |

8~100ppm,实测结果为51.0、8.4、60.3、67.2、8.7、61.5、46.8、55.2、91.6、69.4、84.1、100.7、65.6、56.0、49.3、62.1、53.2、50.7。另外测定了取自北京市南郊蛋品加工厂种鸭场种鸭蛋的蛋白镁含量,平均值是41.5ppm,变化范围为37.8~50.4ppm,实测值为40.4、43.1、40.0、37.8、50.4、37.8

5. 鲜鸭蛋蛋黄和皮蛋蛋黄中的镁含量变化较小各测定了10个样品,平均值为鲜蛋47.7ppm,皮蛋54.0ppm。

6. 加工过程中蛋白和料液镁含量的变化
上述实验数据表明、皮蛋白的平均镁含量为117.2ppm,比鲜蛋白的53.8ppm增加了63.4ppm。为了确定这些增加的镁离子来源,对皮蛋加工过程中的蛋白和料液进行镁含量分析。结果表明,蛋白中的镁随浸泡时间的延长而增加,料液中的镁随浸泡时间而减少。其中蛋白在各阶段的变化情况是:鲜蛋白53.8ppm,加工4天时平均值为67.3ppm(20个实测数据的平均值)8~10天时为72.6(25个数据)、23~30天为87.0(40个数据)、45~53天时113.5(35个数据),而料液在各阶段时镁含量变化是:新料液117.4ppm,4天时52.3,8天时30.9、23天时22.7、30天时10.4、46天时7.9、53天时7.3。

讨论

1. 通过对各种蛋白的镁含量分析,证明皮蛋中松花晶体的多少同其镁含量成正比。正

常皮蛋蛋白的镁含量平均为117.2ppm,其中在90~125ppm间的占54.3%, 125~200ppm的占25.4%、60~85ppm的占20.3%,可知超过90ppm的占79.7%。而鲜蛋白的镁含量平均为53.8ppm,其中40以下的占16.7%, 40~65的占66.7%、超过70的占16.7%。由此可知,要想使皮蛋中有足够的松花就必须使其镁含量达到100ppm以上。

2. 皮蛋白中的镁主要来自鲜蛋白本身(53.8ppm约占46%)和料液及壳膜(63.5ppm约占54%)。料液中的镁主要来源于自来水,生石灰、茶末等。

3. 造成成品皮蛋中松花多少的主要原因 是鲜蛋白中的镁含量的高低,即个体差异,因为料液和壳膜在加工过程中进入每个蛋内的镁离子量基本相同。鲜蛋中镁含量的差异主要是由鸭子的品种和饲养条件所决定的:如取自北京南郊蛋品加工厂自养的同批种鸭所产的蛋,其蛋白镁含量平均为40ppm,个体差异不超过10ppm;而取自北京市蛋品加工厂的鲜鸭蛋,其蛋白镁含量个体差异悬殊、最高的达100ppm,最低的只有8ppm,这是因为该厂的鸭蛋多来自江西、湖南、湖北等省,这显示了不同鸭种和不同地区的差异。

4. 皮蛋在加工过程中一般都是在30天以后才能形成松花晶体,决定因素有二、一是在30天以前蛋白镁含量还没有达到90ppm以上,即尚未达到足以同 OH^- 形成晶体的量;二是松花晶体 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 是在蛋白质凝胶体特殊空间网架中形成的,在蛋白质凝固与转色初期由于蛋白质凝胶体粘度大,阻碍了 Mg^{2+} 和 OH^{1-} 的扩散运动,使两者的结合机率少,而当30天以后,蛋正处于成熟阶段,蛋白胶体弹性下降、粘度降低、同时由于蛋白质的分解释放出大量的 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 等物质不断向蛋外逸出,这些因素增加了 Mg^{2+} 和 OH^{1-} 的扩散运动,使它们相遇的机会增加了,一旦在某一位聚集了足够的量,就会形成晶核,长出晶体。

5. 影响松花晶体的形成与形状的其他因

素、溏心皮蛋蛋白中生长的类松枝图案晶体属于在凝胶介质中的结晶。有关在凝胶介质中的结晶理论尚不成熟,以往的研究多集中在硅胶中的某些特定无机盐的结晶生长方面[2],而在蛋白质凝胶体中的无机化合物结晶生长条件则未见报道。因此,我们结合传统的结晶学理论分析影响松花晶体—氢氧化镁结晶的形成与形状的外部条件有以下几方面:①环境温度,同种物质的晶体在不同温度下,生长的形态是有差异的,有的在高温时生成的结晶是短而粗,在低温时生成的晶体细而长;同时温度不直接影响晶体的生长速度,结晶速度大,形成的晶体很细小。关于温度与皮蛋中形成松花晶体的关系方面,曾有人做过实验,证明松花晶体在14~25°C下生长最为适宜,高于25°C或低于14°C均不易产生松花[3]。②质点浓度,它不仅影响晶形的晶面数目,而且还影响晶体的均一性,在浓度大的溶液中生成的晶体,其均一性就差,如用火碱法生产的皮蛋,其松花晶体大多集中在蛋白表层,而且生石灰法生产的皮蛋其松花多长在蛋白胶体中间,且单个晶体小而密,这就是由于蛋白质凝固速度不同引起局部镁离子和氢氧根离子的高不一致造成的结果。③粘度,胶体的粘度增大,质点运动就困难,就不易形成晶体,溶质向晶体上的粘附主要是靠扩散运动,从而使晶体在物质供应困难的条件下,生长成特殊形状的骸晶[4,5]。由于这些外部条件及蛋白质胶体的特殊环境,决定了松花晶体能够形成类似松枝图案的晶体簇的特殊形态,同时又由于受蛋的个体差异影响、使成品松花蛋并非都能长出松花,且各自的松花大小,多少各不相同也就是必然的。

参考文献

- [1] 李树青、梁丹:松花蛋的“松花”晶体的分离与成份分析,商业科技1,1988。
- [2] Daryte H. Busch主编:无机合成 中译本21,1-85。
- [3] 山西省商科所编:松花蛋论文集(一),1984。
- [4] 北京矿业学院编:结晶学。
- [5] 翁臻培、周志朝、李中和著:结晶学。