

纳米 SiO₂ 及 TiO₂ 改性复合涂膜提高松花蛋的保鲜效果

马磊¹, 严文静¹, 赵见营^{1,2}, 章建浩^{1,2*}, 王芳¹, 彭开明¹

(1. 国家肉品质量与安全控制工程技术研究中心, 南京农业大学食品科技学院, 南京 210095;

2. 常熟市屹浩食品包装材料科技有限公司, 常熟 215500)

摘要: 为研究松花蛋的涂膜保鲜, 该文采用纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 分别对聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDC) 和聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 基蜂蜡石蜡复合涂膜材料进行功能改性并涂膜松花蛋, 测定并分析贮藏过程中松花蛋质量损失率、含水率、菌落总数、质构和颜色等感官品质指标的变化, 研究其对松花蛋的保鲜效果及感官品质的影响。结果表明: 在温度 22℃, 相对湿度 75%±2% 条件下贮藏 12 周后, 与未涂膜组相比, 2 种膜液均显著抑制水分的散失 ($P<0.05$), 纳米改性 PVDC 基复合膜使质量损失率降低 29.9%, 纳米改性 PVA 基复合膜使质量损失率降低 32.1%; 未涂膜组松花蛋的菌落总数为涂膜组的 9~10 倍; 2 种膜液均增强松花蛋的质构 (降低硬度和咀嚼性, 提高黏度), 显著提高质地感官评分值 ($P<0.05$), 同时显著抑制 pH 值和游离碱度的降低 ($P<0.05$); 涂膜组松花蛋的颜色较深, 风味和滋味感官评价价值较高 ($P<0.05$), 还原糖和游离氨基的含量较低 ($P<0.05$), 褐变强度较强且美拉德反应中间产物的量较多 ($P<0.05$), 表明不同复合涂膜材料可增强美拉德反应, 促进风味物质的产生, 研究结果为松花蛋涂膜保鲜技术的应用提供理论参考。

关键词: 复合材料; 品质控制; 包装; 纳米 SiO₂/TiO₂; 聚偏二氯乙烯; 聚乙烯醇; 松花蛋

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.037

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-18-0269-12

马磊, 严文静, 赵见营, 章建浩, 王芳, 彭开明. 纳米 SiO₂ 及 TiO₂ 改性复合涂膜提高松花蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 269—280. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.037 http://www.tcsae.org

Ma Lei, Yan Wenjing, Zhao Jianying, Zhang Jianhao, Wang Fang, Peng Kaiming. Preserved effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified composite coating materials on pidan[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(18): 269—280. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.037 http://www.tcsae.org

0 引言

松花蛋是传统特色蛋制品^[1], 腌制方法主要采用包裹腌制或浸泡腌制^[2]。碱液渗透进蛋中经过化清、凝固、转色和后熟这 4 个阶段后, 皮蛋腌制成熟^[3]。高碱度的腌制液会使蛋壳的结构松散, 蛋外膜溶解, 造成松花蛋中水分和风味物质易于散失, 形成干耗, 蛋形内缩, 易遭受微生物的侵染而腐败变质^[4]。对松花蛋进行涂膜保鲜, 既可堵塞蛋壳气孔, 避免微生物污染, 又可以阻止蛋中的水分散失和内外物质交换^[5]。常用的涂膜材料分为: 1) 天然涂膜材料, 如动植物油脂类^[6], 大豆卵磷脂等磷脂类^[7], 壳聚糖等糖类^[8], 大豆蛋白等蛋白质类^[9], 这些天然物质作为涂膜材料存在成膜性差, 涂膜后难以干燥, 易氧化变质等问题^[5]; 2) 石油化工或其他有机化工类产品, 一般以高聚物为主 (如聚乙烯醇^[10]和聚偏氯乙烯^[11]), 还有蜂蜡^[12]和液体石蜡^[13]等疏水性有机混合物, 这类物质

成膜性和稳定性都优于天然产物, 但单独作为原料成膜时, 存在阻湿性不强, 易吸湿溶胀, 氧化变色等问题^[10-11]。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 易于成膜且气体阻隔性强, 但会因为吸湿而使聚集态结构改变, 溶胀松弛, 膜的致密性下降。添加纳米材料和疏水性有机物可有效提高聚乙烯醇的成膜阻湿率^[14]。用于改性的纳米粒子有纳米 TiO₂^[15-16]、纳米 SiO₂^[17]、纳米 α -Fe₂O₃^[18]、纳米 Fe³⁺/TiO₂ 和纳米蒙脱土^[20]等, 纳米粒子具有较大比表面积和较高表面反应能, 吸附于膜上可提高成膜致密性和阻隔性^[21], 还具有抑菌性^[22]; 疏水性有机物有戊二醛^[10]、液体石蜡^[15]、硼砂^[16]、蜂蜡^[18]和紫胶^[19]等, 这些有机物既可制成膜液涂膜蛋制品 (如 Kunimatsu 利用硅-液体石蜡混合液喷涂新鲜鸡蛋, 可显著延长鸡蛋保质期 ($P<0.05$)^[23], 除了贮藏保鲜外, Baker 利用液体石蜡涂膜鹅蛋, 可阻止鹅蛋的孵化^[24]), 也可与聚乙烯醇乳化形成化学键交联以此提高聚乙烯醇的阻隔性^[18], 如已研制出的纳米 SiO₂、TiO₂ 改性聚乙烯醇基石蜡复合涂膜液^[25]和纳米 α -Fe₂O₃ 改性聚乙烯醇基蜂蜡复合涂膜液^[26], 其用于清洁鸡蛋的涂膜保鲜, 均可显著提高贮藏期间清洁鸡蛋的品质 ($P<0.05$)。聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDC), 是安全可靠的高阻隔性共聚物^[11]。对 PVDC 涂膜保鲜的研究包括用 PVDC 乳胶涂膜种子, 维持种子品质^[27]; 利用 PVDC 乳胶涂膜纸板来提高其阻隔性^[28], 但用于蛋制品涂膜的研究较少。PVDC 乳胶也可利用纳米粒子对其进行

收稿日期: 2015-07-05 修订日期: 2015-08-14

基金项目: 国家科技型中小企业创新基金项目 (JSA9ED6Q); 蛋制品专用功能性纳米涂膜新材料及保鲜包装新产品; 江苏省国际科技合作计划项目 (BZ2014034); 靶向抑菌功能性纳米保鲜包装新材料研究与应用开发。

作者简介: 马磊, 男 (汉), 江苏南京人, 畜产品加工与品质控制。南京 南京农业大学食品科技学院, 210095。Email: 2013108056@njau.edu.cn

*通信作者: 章建浩, 男 (汉), 江苏常熟人, 博士, 教授 (博导), 畜产品加工与质量控制及食品包装保鲜技术研究。南京 南京农业大学, 210095。

Email: nau_zjh@njau.edu.cn

改性, 如 Jomekian 研究了利用介孔性纳米氧化硅改性 PVDC, 提高了 PVDC 膜的机械性能^[29]。过去对松花蛋涂膜保鲜的研究, 更多的是研究涂膜后松花蛋卫生指标和贮藏性指标的变化, 如菌落总数, 质量损失率, 挥发性盐基氮和大肠菌群数等^[30-32]。对松花蛋的感官品质如质构和颜色, 还有美拉德反应的研究, 主要集中在腌制过程中, 如腌制条件 (腌制液中加入不同种类的碱如 KOH^[33], 不同种类的金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^{+} 等^[34], 加入绿茶和红茶^[35], 或葡萄糖溶液浸泡腌制好的松花蛋^[36]) 对其的影响, 而对贮藏过程中, 涂膜保鲜对松花蛋质构和颜色等感官品质, 还有美拉德反应影响的研究较少。

本试验在此基础上, 利用纳米 SiO_2 和 TiO_2 对聚乙烯醇基蜂蜡石蜡复合涂膜材料进行改性, 制成纳米 SiO_2 和 TiO_2 功能改性聚乙烯醇基蜂蜡石蜡复合膜液。利用纳米 TiO_2 和纳米 SiO_2 对聚偏二氯乙烯乳胶进行改性, 使纳米粒子在搅拌反应条件下, 与线性聚合链交联缠结结合^[37], 制成高阻隔性的 PVDC 基纳米改性复合涂膜材料。利用 2 种复合膜液涂膜松花蛋, 进行贮藏试验。在贮藏过程中不仅对常规理化指标进行测定与研究, 还对松花蛋感官品质指标如质构和颜色等, 还有蛋清中的美拉德反应进行了研究, 以评价涂膜对松花蛋保鲜效果和感官品质及美拉德反应的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

聚乙烯醇, 聚合度 2499, 醇解度 99% (中国石化集团四川维尼纶厂); 蜂蜡, 液体石蜡, 司班 80 (Span-80), 吐温 80 (Tween-80), 化学纯; 磷酸二氢钠, 磷酸氢二钠, 丙烯酸甲酯, 对苯二酚, 三氯乙烷, 十二烷基苯磺酸钠, 辛基酚聚氧乙烯基醚, 分析纯; 其他试剂均为化学纯 (国药集团化学试剂有限公司); 平板计数琼脂 (上海盛思生化科技有限佛年公司); 标准型纳米 TiO_2 粉体 (P-25), 晶相中 87% 为锐钛矿相、13% 为金红石相, 平均粒径 20~30 nm, 比表面积 (50 ± 15) m^2/g (德国德固赛有限公司); 亲水性气相纳米二氧化硅, 纯度 99.8%, 比表面积 380 m^2/g , 平均粒径 7~40 nm, (上海晶纯生化科技股份有限公司)。

鸡蛋购于南京市紫金城菜市场, 均为产后 12 h 内鲜鸡蛋, 腌制前剔除破蛋、裂纹蛋、次蛋, 洗净清除蛋壳表面污染物, 确保蛋表面清洁, 蛋质量 60~65 g。

1.2 仪器与设备

85-2 型恒温磁力加热搅拌器 (常州国华电器有限公司); AUY120 型电子天平 (日本岛津公司); KQ-400KDB 超声仪 (上海瑞胜仪器仪表有限公司); E-201 型 pH 指示计 (中国上海理达仪器厂); UV2600 型 UV-VIS 分光光度计 (日本岛津公司); CS-210 精密色差仪 (中国彩谱公司); HSX-250 恒温恒湿箱 (上海博珍仪器设备制造厂); SW-CJ-1FD 型单人单面净化工作台 (苏州净化设备有限公司); DHG-9053a 型鼓风恒温干燥箱 (中国风棱设备有限公司); HP8183 型电吹风 (荷兰皇家飞利浦公

司); TAXTplus 型质构仪 (英国 SMS 公司); COF10/4-W 型磁力偶合式聚合釜 (威海汇鑫化工机械有限公司); HH-4 型数显恒温水浴锅 (上海和晟仪器科技有限公司); 2XZ-4 型旋片式真空泵 (上海创精泵阀制造有限公司); YALN-z03 型照蛋灯 (依爱联农孵化机配件中心)。

1.3 试验方法

1.3.1 涂膜保鲜液的制备

1) 聚偏二氯乙烯纳米 TiO_2 和 SiO_2 涂膜液的制备

聚偏二氯乙烯乳胶液的制备工艺^[28]为, 1) 将 133.4 g 的三氯乙烷, 0.5 g 对苯二酚和 444.0 g 质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液加入三口烧瓶中, 在 60℃ 条件下, 通氮气隔绝氧气后搅拌使其反应, 对产物蒸馏 2 次, 收集 31~33℃ 的馏分即为偏氯乙烯单体。2) 将 150.0 g 去离子水, 2.6 g 十二烷基苯磺酸钠, 0.9 g 辛基酚聚氧乙烯基醚, 0.5 g 过硫酸钾和 0.2 g 亚硫酸氢钠加入磁力偶合式聚合釜中, 用磷酸二氢钠和磷酸氢二钠缓冲溶液调节 pH 值为 6, 抽真空后加入 90.0 g 偏氯乙烯单体和 10.0 g 丙烯酸甲酯后, 充入氮气至常压, 先不加热 500 r/min 搅拌 10 min 后, 再加热至 50℃, 反应 10 h 即得到聚偏二氯乙烯乳胶液。3) 将制成的 100 mL 乳胶液与 100 mL 去离子水混匀后, 加入 0.015 g 纳米 SiO_2 和 0.015 g 纳米 TiO_2 后, 用功率密度为 65 W/L 的超声仪超声乳化 15 min, 即制备成试验用 PVDC 基纳米复合涂膜液。

2) 纳米 SiO_2 和 TiO_2 功能改性聚乙烯醇基蜂蜡石蜡复合膜液的制备

在马龙俊等^[15-18]的研究基础上, 优化出最优工艺为: 100 mL 去离子水中加入 5.0 g PVA 加热至 85℃ 溶解, 在溶解后的 PVA 溶液中加入 0.02 g 纳米 SiO_2 和 0.02 g 纳米 TiO_2 超声 30 min, 功率密度为 65 W/L。将 0.63 g 石蜡与 0.13 g Span-80 和 0.13 g Tween-80 混匀后, 加入到 0.35 g 已经加热溶化的蜂蜡中混匀, 再将上述制备的聚乙烯醇溶液倒入, 85℃ 搅拌 60 min 后静置冷却至 40℃。

3) 松花蛋的腌制方法

按蛋水质量比 1:1 配置腌制液。将水烧开后冷却至室温, 以水重计将质量分数为 4.2% 氢氧化钠, 5% 的食盐和 0.2% 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解到冷开水中, 搅拌均匀后制得腌制液。等腌制液冷却至室温时, 将新鲜的鸡蛋放入腌制液中, 每隔 3 d 检查蛋的腌制情况, 待到蛋清和蛋黄都已凝固时, 腌制即可结束^[38]。

1.3.2 涂膜处理方法

将腌制好的松花蛋洗净后, 挑选出 300 枚左右蛋壳完好无损无裂纹的蛋进行贮藏试验。随机抽取 8 枚蛋测定所有指标, 其余的蛋随机分为 3 组。

CK 组: 直接置于温度为 22℃, 相对湿度为 75%±2% 的恒温恒湿箱中贮藏。

A 组: 将 PVDC 纳米 TiO_2 和 SiO_2 复合涂膜液常温搅拌 30 min 后, 将松花蛋置于涂膜液中浸泡 60 s 后捞出, 吹风机吹干, 重复上述操作一次, 使松花蛋都被二次涂膜, 涂膜后置于温度为 22℃, 相对湿度为 75%±2% 的恒温恒湿箱中贮藏。

B 组: 将纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性聚乙烯醇 (PVA) 基蜂蜡石蜡复合膜液加热至 80℃, 搅拌 30 min 后, 将松花蛋置于涂膜液中浸泡 60 s 捞出, 用吹风机吹干, 再重复上述操作一次, 涂膜后置于温度为 22℃, 相对湿度为 75%±2% 的恒温恒湿箱中贮藏。

记录贮藏的起始时间, 每 2 周后的同一时间从各组中选取一定数量的鸡蛋, 测定各项理化指标。

1.3.3 测量指标与方法

1) 质量损失率

每 2 周利用精度为 0.001 的电子天平对各组规定的 8 枚鸡蛋进行测量, 记录其质量的变化^[32]。质量损失率计算公式如下:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为质量损失率, %; m_1 为贮藏前的质量, g; m_2 为贮藏后的质量, g。

2) 蛋清 pH 值和游离碱度测定

测定方法参照国标 GB/T 5009.47-2003^[39]进行。步骤为按照松花蛋蛋清: 水为 2:1 的比例 (质量比) 加入水, 制成匀浆, 然后取 15.00 g (相当于 10.00 g 试样), 加水搅匀, 稀释至 150 mL, 用双层纱布过滤, 量取 50 mL 测 pH 值。再量取 50 mL 上述滤液, 在附酸度计的磁力搅拌器上用盐酸 (0.1 mol/L) 边滴定边搅拌。滴定至溶液 pH 值为 7 时为终点。计算公式如下:

$$X = \frac{C \cdot (V_1 - V_2) \times 40}{(10 \times 50) / 100} \times 100 \quad (2)$$

式中: X 为试样中的游离碱度, mg/100g; V_1 滴定试样时消耗盐酸标准溶液的体积, mL; V_2 空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL; C 盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L。

3) 含水率的测定

测定方法参照国标 GB/T 5009.47-2003^[38]进行。用天平称取约 1.50 g 试样于称量瓶中, 精确记录下质量 m_3 , 置于 (120℃±2)℃ 恒温干燥箱中干燥至恒质量 (2 次称量的质量差值在 0.002 g 以内), 记录下质量 m_4 。计算公式为:

$$Y = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100\% \quad (3)$$

式中: Y 表示含水率, %; m_3 为干燥前的质量, g; m_4 为干燥至恒质量的质量, g。

4) 松花蛋蛋清的颜色测定

用色度仪测定蛋清的色差值, 采用 $L^*a^*b^*$ 比色系统, 其中 L^* 值为亮度, 由小到大表示全黑至全白, a^* 值由负到正表示绿色至红色, b^* 值由负到正表示蓝色至黄色。使用前利用白板校正颜色 ($L^*=98.03$, $a^*=-0.23$, $b^*=2.05$; white=100)^[40]。

5) 松花蛋蛋清的 TPA 质构分析

将蛋的尖端蛋白切成长宽高各为 1.5 cm 的立方体小块。利用质构仪进行测定, 采用 TPA 质构分析 (texture

profile analysis) 模式。测定参数为: 测前速度为 1.0 mm/s, 测试速度为 1.0 mm/s, 测后速度为 5.0 mm/s, 压缩比为 50%, 2 次压缩间隔 5 s, 探头采用铝制圆柱形压缩探头 (直径 36 mm)。质构参数包括: 硬度、弹性、咀嚼性、内聚力和黏度值^[34]。

6) 紫外吸光值和褐变强度的测定

称 10.0 g 蛋清样品加入 50 mL 去离子水后, 制成匀浆。再在 27℃ 下, 10 000×g 离心 10 min 后, 过滤后取上清液, 利用紫外-可见分光光度计在 294 nm 波长下测定吸光值 (A_{294nm}), 即为蛋清的紫外吸光值, 对上清液利用紫外-可见分光光度计在 420 nm 波长下测定吸光值 (A_{420nm}), 即为蛋清的褐变强度^[35]。

7) 还原糖含量的测定

还原糖含量的测定方法^[41]如下: 将 10.0 g 松花蛋蛋清置于烧杯中与适量水混合, 用均质机打成匀浆, 再定容到 1000 mL。取 1.0 mL 上述蛋清溶液, 加入到带塞试管中, 加入去离子水至 2.0 mL, 加入 1.0 mL 质量分数 1% 的 3,5-二硝基水杨酸溶液, 沸水浴中加热 15 min 后, 用流动的水迅速冷却, 再补水至加热前的刻度, 空白组样品制备方法相同, 将蛋白溶液换为去离子水, 以空白调零, 利用紫外-可见分光光度计在 540 nm 处测定吸光度。用 1 mg/mL 的葡萄糖溶液制备标准曲线, 再在标准曲线中读出对应的葡萄糖质量, m_5 (mg), 则还原糖含量的计算公式为:

$$RSC = \frac{m_5 \cdot 1000 / 180.16}{10} \quad (4)$$

式中: RSC 为还原糖含量 (以葡萄糖计), mmol/g; m_5 为测定的吸光值在标准曲线上对应的葡萄糖质量, mg。

8) 游离氨基含量的测定

测定方法依据国标 GB/T 8314-2013 略作修改^[42], 取 125 μL 定容到 0.01 g/mL 的蛋清溶液, 与 2.0 mL 的 0.2 mol/L pH 值为 8.2 的磷酸缓冲液混合后, 再加入 1.0 mL 1 g/L 的三硝基苯磺酸 (trinitrobenzenesulfonic acid sol) 溶液, 溶液混合后避光条件下 50℃ 水浴加热 30 min 后, 加入 2.0 mL 0.1 mol/L 亚硫酸钠溶液终止反应, 再在室温下冷却 15 min。空白组样品的制备方法相同, 将蛋清溶液换成去离子水, 然后用紫外-可见分光光度计测定 420 nm 波长下的吸光值 (A_{420}), 利用 1 mg/mL 的亮氨酸制成标准曲线, 再在标准曲线上读出吸光值对应的亮氨酸质量 m_6 (mg)。游离氨基酸含量的计算公式为:

$$FAC = \frac{m_6 / 131.18}{0.125 \times 0.01} \quad (5)$$

式中: FAC 为游离氨基酸含量 (以亮氨酸计), mmol/g; m_6 为测定的吸光度在标准曲线上查得的亮氨酸质量, mg。

9) 感官评定

感官评定标准是依据国标 GB/T 9694-1988^[43], 评价的内容包括: 颜色、外观、质感、气味和滋味 (如表 1 所示)。邀请 10 名经过培训的食品科学专业的学生进行感官评价。

表 1 松花蛋感官评价指标及分数
Table 1 Characteristics and score of sensory evaluation

分值 Score	颜色 Color	外观 Appearance	质地 Texture	气味 Odour	滋味 Flavour
16~20	黄色透明 Yellow, transparent	形状完整饱满 Extremely Complete	软硬适中, 有弹性 Neither too hard, not too soft, elastic	浓郁的松花蛋香味 Strong scent	正常, 无异味 Normal, not smelly
11~15	黄棕的半透明 Yellowish-brown, semitransparent	较饱满有损耗 Moderately complete	弹性变小, 硬度变大 Moderately Elastic, hardened	较浓的松花蛋香味 Moderately thick odour	味道略淡或略微有点碱 Slightly alkali flavor
6~10	深棕色, 不透明 Nigger-brown, opaque	干耗严重, 形状改变 Less complete	硬度很大, 弹性很小 Very hard, less elastic	几乎无松花蛋香味 Almost no odour	碱味较重或有异味 Heavy alkali flavor, slightly smelly
0~5	棕黑色, 不透明 Brownishblack, opaque	干瘪内缩 Dry, wizened	干硬且几乎无弹性 Dry, extremely hard, almost not elastic	无松花蛋香味 且有霉味 No fragrance, musty odour	异味较重 Heavy smelly

10) 菌落总数的测定

参照国标 GB 4789.2-2010^[44]测定, 每 2~3 周取 4 个松花蛋进行测定。将整个松花蛋在无菌的情况下, 用玻璃棒捣碎。称取 25 g 样品置于无菌均质杯中, 再加入 225 mL 无菌生理盐水, 在 6 000~10 000 r/min 条件下均质 1~2 min 后, 取出 1 mL 均质液, 加入装有 9 mL 无菌生理盐水的离心管中, 震荡摇匀, 再重复上述操作制成一系列不同稀释浓度的松花蛋溶液, 每个稀释浓度做 3 个平行, 每次都吸取 1 mL 样品注入无菌培养皿中, 再倒入 15~20 mL 冷却至 46℃ 的平板计数琼脂培养基, 并转动培养皿使其混匀, 每个稀释度还需要用空白稀释液加入培养皿中做空白对照。等待琼脂凝固后, 将培养皿反转后置于 (36±1)℃ 的恒温培养箱中培养 (48±2) h 后, 测定菌落数。

1.4 数据处理

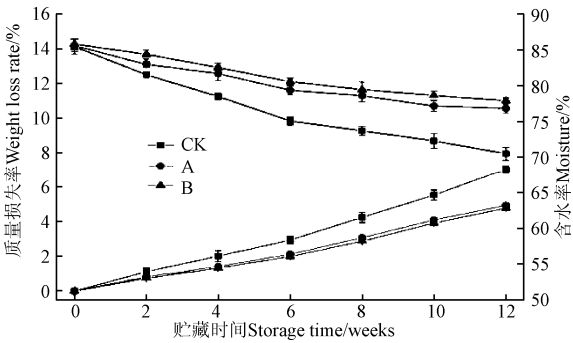
试验重复 3 次, 结果以平均数±标准差表示, 所有数据利用 Microsoft Excel 软件进行统计处理, 用 SAS 9.0 软件进行方差分析 (ANOVA), 不同平均值之间利用最小显著性差异 (least significant difference) 法进行差异显著性分析 ($P<0.05$), 应用 Origin8.0 软件制图。

2 结果与分析

2.1 贮藏期间松花蛋质量损失率和蛋清含水率的变化

如图 1 所示, 各组松花蛋在贮藏过程中质量损失率均显著上升 ($P<0.05$), 蛋清的含水率显著降低 ($P<0.05$)。质量损失是因为松花蛋中水分的散失和一些挥发性成分的逸出^[45]。较低的质量损失率和较高的含水率表明松花蛋的品质较好, 贮藏过程中, 未涂膜组 (CK 组) 松花蛋的质量损失率大于 PVDC 基纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 改性复合涂膜组 (A 组) 和纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性 PVA 基蜂蜡液体石蜡涂膜组 (B 组), 而含水率小于 A 组和 B 组, 这是因为松花蛋在腌制过程中, 外壳膜被碱液破坏, 蛋壳结构也受到影响^[4], 当涂上一层膜替代原先的蛋壳膜, 可形成致密的保护膜以减少松花蛋内部成分向外界的散失, 保持松花蛋的品质^[45]。贮藏到第 12 周时, A 组质量损失率为 4.93%, 蛋清含水率为 77.91%, 与未涂膜组 (质量损失率为 7.03%, 蛋清含水率为 70.54%) 相比分别降低 32.2%, 升高 10.4%; B 组质量损失率为 4.77%, 蛋清

含水率为 76.85%, 与未涂膜组相比分别降低 29.9%, 升高 8.9%, 两组均显著优于未涂膜组 ($P<0.05$)。宾冬梅^[32]用液体石蜡与火棉胶复合涂膜材料涂膜松花蛋后, 贮藏 90 d 后松花蛋的质量损失率为 5.5%, 而对照组质量损失率约为 8.1%; 胡杰^[31]用硝化纤维素 (NC) 和火棉胶复合膜材料涂膜松花蛋后, 贮藏 3 个月质量损失率约为 5.1%, 对照组的质量损失率为 6.3%, 由于所选用的松花蛋腌制时间不同, 贮藏环境的温湿度不同, 松花蛋蛋壳上的孔隙大小不同等, 因此不同的试验结果可能会有一些差异。



注: CK、A 和 B 分别代表未涂膜组、聚偏二氯乙烯纳米 TiO₂/SiO₂ 复合涂膜组和聚乙烯醇基石蜡蜂蜡纳米 SiO₂/TiO₂ 复合膜组, 下同; 上方的三条折线表示不同组的含水率, 下方的三条折线表示不同组的质量损失率。
Note: CK, A, B indicate the untreated group, PVDC/nano-TiO₂ and nano-SiO₂ composite film group, and PVA/liquid paraffin and beeswax/nano-TiO₂ and nano-SiO₂ composite film group, the same below. Three fold lines in the upper part of the figure represent moisture of each group, and three fold lines in the lower part of the figure represent weight loss rate of each group.

图 1 松花蛋贮藏期间质量损失率和蛋清含水率
Fig.1 Changes of weight loss rate and moisture of pidan during storage

2.2 贮藏期间松花蛋蛋清 pH 值和游离碱度的变化

蛋清的 pH 值和游离碱度的变化如表 2 所示。腌制过程中由于碱的渗入, 松花蛋蛋清中的 pH 值和游离碱度持续上升, 腌制后的 pH 值为 11.5 左右, 游离碱度质量分数约为 450 mg/(100 g), 这与 Ganasen^[35]的结果相符。各组松花蛋蛋清的 pH 值和蛋清游离碱在贮藏过程都持续降低 ($P<0.05$), A 组和 B 组皮蛋蛋清的 pH 值和游离碱度均高于 CK 组 ($P<0.05$), A 组略高于 B 组 ($P>0.05$), 表明 PVDC 纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 复合膜的对碱性挥发成分的阻隔性优于纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 改性 PVA 基蜂蜡

液体石蜡复合膜。松花蛋腌制中，蛋清中的物质发生氧化、水解、脱羧、脱水和 Strecker 降解等一系列生化反应，产生如醇类化合物、芳香族化合物和杂环类化合物等物质^[33,46]。其中有一些是碱性含氮物（如氨、伯胺和仲胺等），此类物质具有挥发性，在松花蛋贮藏过程中，

不断地从蛋壳上的气孔逸出，形成内外物质交换，使蛋清的 pH 值和游离碱度降低，这些碱性挥发性化合物还是松花蛋香味的重要组成成分^[47]。因此涂膜后，通过堵塞住气孔可降低碱性挥发性成分的逸出，保持松花蛋香味。

表 2 贮藏过程中松花蛋蛋清 pH 值和游离碱度
Table 2 Changes in pH value and free alkalinity of pidan white in storage process

指标 Index	处理 Treatment	贮藏时间 Storage time/周 weeks						
		0	2	4	6	8	10	12
pH 值 pH value	CK	11.48±0.05 ^{Aa}	11.03±0.05 ^{Bb}	10.79±0.06 ^{Cb}	10.58±0.03 ^{Db}	10.28±0.04 ^{Ec}	10.16±0.12 ^{Fb}	10.02±0.04 ^{Fb}
	A	11.49±0.04 ^{Aa}	11.15±0.05 ^{Ba}	10.89±0.04 ^{Ca}	10.73±0.05 ^{Da}	10.62±0.05 ^{Ea}	10.56±0.09 ^{EFa}	10.50±0.09 ^{Fa}
	B	11.51±0.03 ^{Aa}	11.12±0.05 ^{Ba}	10.82±0.03 ^{Cab}	10.68±0.05 ^{Da}	10.54±0.04 ^{Eb}	10.49±0.07 ^{EFa}	10.44±0.11 ^{Fa}
游离碱度 Free alkalinity/ (mg·(100 g) ⁻¹)	CK	449.18±8.74 ^{Aa}	361.97±9.56 ^{Bb}	315.46±11.36 ^{Cb}	274.76±6.23 ^{Dc}	217.26±8.45 ^{Eb}	194.01±23.49 ^{Fc}	186.91±8.07 ^{Fc}
	A	451.76±7.75 ^{Aa}	385.22±8.07 ^{Ba}	334.84±9.75 ^{Ca}	305.12±9.16 ^{Da}	283.80±9.75 ^{Ea}	271.53±6.56 ^{Fa}	259.25±7.58 ^{Fa}
	B	454.99±6.23 ^{Aa}	380.06±8.88 ^{Ba}	321.27±5.92 ^{Ca}	295.43±9.16 ^{Db}	268.30±7.83 ^{Ea}	258.61±8.02 ^{EFb}	247.63±9.61 ^{Fb}

注：同列均值中不同上标小写字母表示差异显著($P<0.05$)，同行均值中大写字母表示差异显著($P<0.05$)。
Note: In the same column different superscript small letters show that mean value exist significant differences ($P<0.05$), and in the same row different superscript capital letters show that mean value exist significant differences.

2.3 贮藏期间松花蛋质构的变化

如图 2 所示，各组松花蛋蛋清的硬度、内聚力和咀嚼性在贮藏过程中均呈上升趋势。硬度是指蛋清第一次压缩时，形变达到最大峰值所受到的应力；内聚力是指蛋清经过第一次压缩变形后所表现出来的对第二次压缩的相对抵抗能力，反映了蛋清凝胶所具有的保持完整网络结构的能力；咀嚼性与硬度、内聚性和弹性的变化呈现相同的趋势。这 3 个值都由蛋清蛋白聚合形成的凝胶结构的性质决定^[48-49]。在碱性条件下，蛋清蛋白分子变性，三级结构被打开，蛋白表面上的羧基带负电，相互之间的斥力增加，使得蛋白分子之间相互作用减弱，而蛋白与水等其他物质之间的相互作用增强，如与腌制液中的带正电的阳离子（如锌离子）之间会因电荷吸力作用形成盐桥，这些物质之间的相互作用使得蛋清凝胶形成^[34,40]。贮藏过程中，硬度、内聚力和咀嚼性增加的原因可能是：1）蛋清 pH 值降低，导致蛋白分子所带的负电荷变少，蛋白之间的斥力变小，聚合程度变高，形成的凝胶网络结构更加致密，强度更大，硬度增加，在受到更大挤压力时，仍能保持凝胶网络结构完整^[35]。2）蛋清中水分的散失，使得原先蛋白分子中与水结合的亲水基团或带电结构域相互结合^[34]，同时蛋清蛋白分子与阳离子之间因距离更近，静电吸力增强，因此凝胶结构更加紧密^[33,46]。3）硬度和内聚力的上升，使得松花蛋蛋清咀嚼至形成可吞咽的稳定状态所需的能量增加。未涂膜组（CK 组）的蛋清硬度、内聚力和咀嚼性都大于 A 组和 B 组，可能是因为未涂膜组的蛋清含水率和 pH 值都较低（见表 2），可形成更加致密的凝胶结构。

贮藏过程中，各组的黏度值都在降低（ $P<0.05$ ），而弹性略微降低（ $P>0.05$ ）。弹性是指变形样品在去除压力后恢复到变形前的高度比率，可反映蛋清内部三维网状结构中结合力的强弱；黏度值是指物体克服自身与特定表面之间吸力的作用，可反映蛋清表面与其他物体

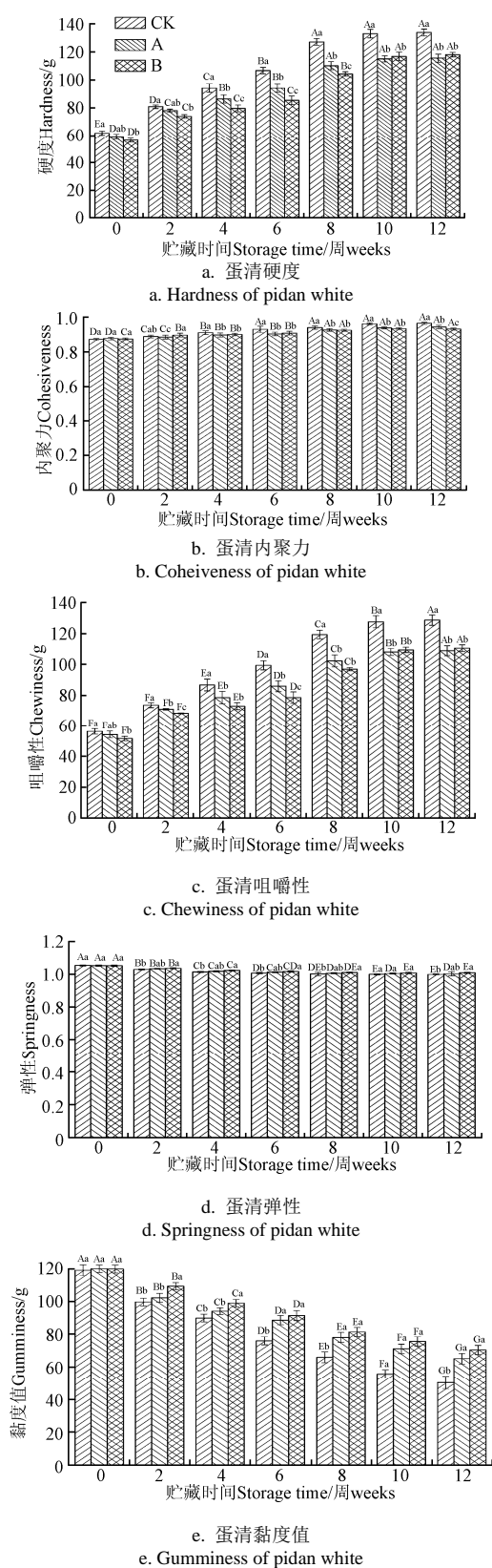
表面吸力的大小^[49]。弹性的降低与松花蛋蛋清含水率的降低和硬度的增加有关，由于未涂膜组（CK 组）松花蛋含水率较少，硬度大导致其弹性值低于 A 组和 B 组^[36]。而黏度值的降低与蛋清蛋白自身凝胶结构的变化有关，贮藏过程中，蛋清蛋白的碱度不断降低，蛋白分子表面所带的负电荷（COO⁻）减少，相互之间的静电斥力减弱，因此蛋白相互之间的结合力增强，而蛋白与水的结合力减弱，造成蛋白凝胶的持水力降低，而凝胶持水力与凝胶的黏度值有一定的相关性，这就导致蛋清凝胶的黏度值降低^[34,50]。由于未涂膜组（CK 组）蛋清的碱度较小，同时水分散失较多，导致其蛋清凝胶的持水力较弱，因此其黏度值小于 A 组和 B 组。

2.4 贮藏期间松花蛋蛋清的美拉德反应及颜色变化

2.4.1 美拉德反应中反应物与生成物的变化

美拉德反应是非酶褐变反应，由蛋清中的羰基化合物（还原糖）与氨基化合物（多肽类或氨基酸）在一定条件下结合，引起的一系列步骤多同时产物复杂的生化反应的总称。因蛋清中存在一定量的葡萄糖，且在碱性条件下腌制，所以松花蛋中易发生该反应^[36]。图 3 所示，美拉德反应反应物游离氨基和还原糖的含量在贮藏过程中都在不断地下降，表明蛋清氨基化合物中的具有亲核性的氮原子与还原糖上的羰基加成形成羟基胺^[51]。随着蛋清 pH 值的升高，还原糖更易于发生互变异构形成开环结构（开环结构的羰基化合物亲电性更强，更易于发生加成反应），同时蛋白质表面的负电荷增加，使氨基上的氮原子的亲核性增强，反应活性较强，从而使两者之间加成反应更易进行^[52]。

蛋清中的美拉德反应过程分为两 2 个阶段，第一阶段为蛋白分子在碱性条件下变性并部分降解为多肽或氨基酸，这些氨基化合物中氨基的亲核性氮原子与糖羰基加成后形成羟基胺，随后再脱水生成席夫碱，席夫碱不稳定，再经烯醇-酮互变异构产生 Amadori 重排产物等中



注：每个方柱上方的不同大写字母表示同组松花蛋不同贮藏时间差异显著 ($P < 0.05$)，不同小写字母表示不同组别之间差异显著 ($P < 0.05$)。
Note: Different superscript capital letters on the bar show that mean value of pidan under the same treatment at different storage time exists significant difference ($P < 0.05$). Different superscript small letters on the bar show that mean value of pidan under different treatment at the same storage time exists significant difference ($P < 0.05$).

图2 松花蛋贮藏期间蛋清的质构特性

Fig.2 Changes in hardness, cohesiveness, chewiness, springness and gumminess of pidan white in storage process

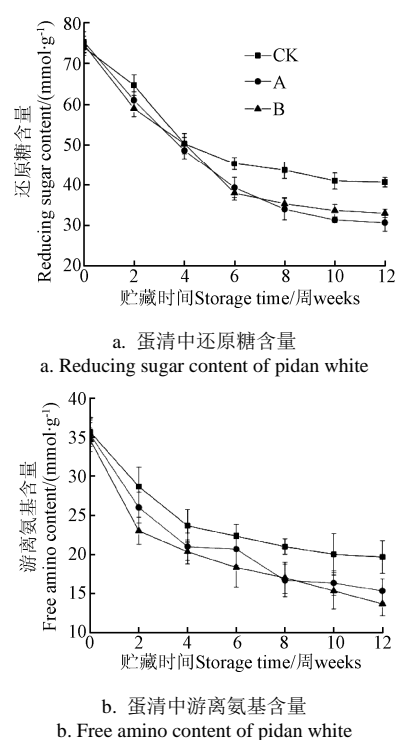


图3 贮藏期间松花蛋蛋清的还原糖和游离氨基酸含量

Fig.3 Changes in reducing sugar and free amino content of pidan white

间产物。第二阶段为相对稳定的中间产物在长期贮藏过程中会脱水，再进一步裂解转化成二羰基化合物（例如 Strecker 降解形成醛）。二羰基化合物可再相互反应生成含氧、氮或硫的杂环化合物和聚合物，这些物质就是美拉德反应产物类黑色素和风味物质的主要成分^[53-54]。美拉德反应生成的中间产物的量与蛋清在 294 nm 的吸光值成正比，生成的中间产物多是无色的，部分具有荧光性^[36]。如图 4 所示，294 nm 的吸光值在贮藏初期均不断增加，表明有中间产物生成，贮藏后期 A 组和 B 组的吸光值上升趋势变缓而对照组（CK 组）下降，这是因为贮藏过程中蛋清 pH 值降低导致美拉德反应速率变慢^[52]。美拉德反应终产物类黑精的量与蛋清的褐变强度（420 nm 吸光值）成正比^[36]。如图 4 所示，褐变强度在贮藏过程中不断升高，生产的中间产物不断地转化为棕色的色素类物质类黑精，类黑精的积累会使松花蛋蛋清颜色变化（与图 5 $L^*a^*b^*$ 值的变化对应），并产生风味物质^[54]。

松花蛋贮藏过程中，未涂膜组松花蛋（CK 组）的美拉德反应反应物的量（还原糖和游离氨基酸的含量）高于 A 组和 B 组，而美拉德反应产物的量（中间产物和类黑精终产物）都低于 A 组和 B 组，表明未涂膜组的松花蛋美拉德反应程度较低，这可能是由于未涂膜组松花蛋蛋清的 pH 值较低和含水率较少，导致蛋白分子相互之间结合度较高，可参与美拉德反应的氨基较少，同时，蛋清 pH 值较低使得氨基化合物和羰基化合物的反应活性降低，从而美拉德反应程度较低^[35-36,52]。

2.4.2 贮藏期间松花蛋蛋清颜色的变化

松花蛋腌制完成后，形成的蛋清凝胶呈现透明的浅黄色，此时 a^* 值较低， L^* 值和 b^* 值较高。随着贮藏的进行（如图 5），美拉德反应产物的形成使得蛋清颜色向红

棕色, 或黑色转变, L^* 值和 b^* 值显著降低的($P<0.05$), a^* 值显著上升($P<0.05$), 这与 Ganesan 结果相符^[34]。未涂膜组(CK 组)的松花蛋蛋清颜色相比于 A 组和 B 组, 更透亮而棕色更浅, 更偏向黄色, 对应的 L^* 值和 b^* 值较高, a^* 值较低。这是因为未涂膜组(CK 组)的松花蛋蛋清游离碱度较低, 蛋白分子所带负电荷量较少, 相

互之间的斥力较小, 聚集程度较高, 从而聚集成蛋白质分子的表面积更大, 表现出更大的光散射效应而使亮度增加^[36]; 另外, 由于蛋白交联程度高, 能参与美拉德反应的氨基数量少, 因此反应产物生成量少, 导致颜色变化程度低^[55]。蛋清颜色的变化, 还与蛋清中含水率的降低有关, 水分的散失, 会导致色素物质含量的增加^[34]。

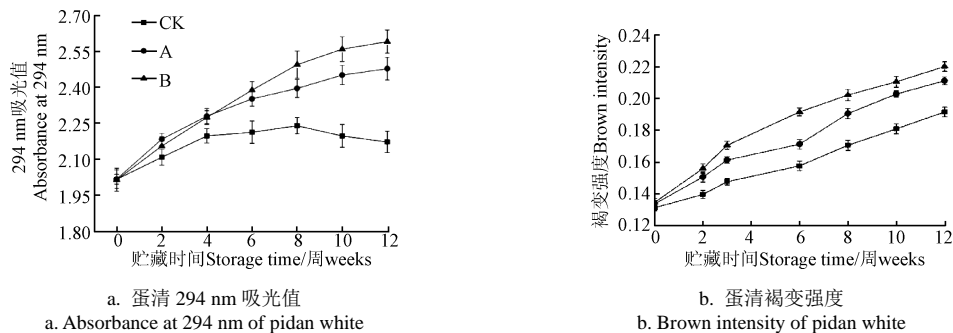


图 4 贮藏期间松花蛋蛋清的 294 nm 吸光值和褐变强度

Fig.4 Changes in absorbance at 294 nm and intensity brown of pidan white in storage process

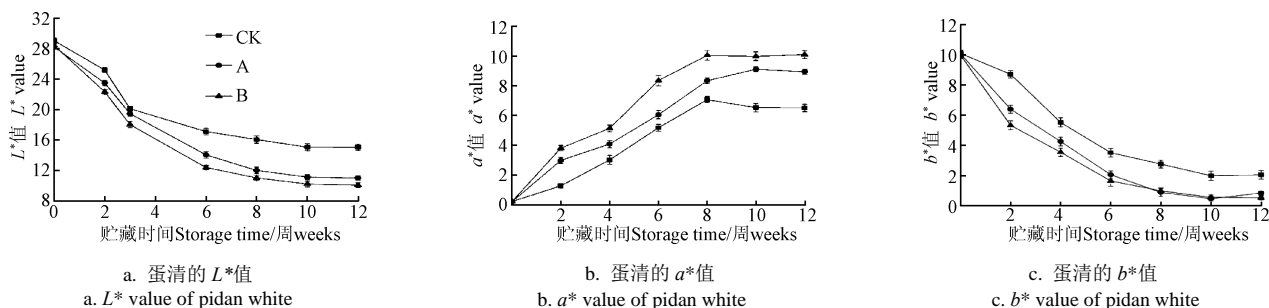


图 5 贮藏期间松花蛋蛋清的色差值

Fig.5 Changes in L^* , a^* and b^* value of pidan white in storage process

2.5 贮藏期间松花蛋的菌落总数的变化

食品中微生物的数量, 可以反映食品被污染的程度, 预测食品的贮存程度和时间^[56]。松花蛋的细菌学检验表明, 松花蛋易受霉菌的侵染而引起霉变, 霉变后各种霉菌毒素对人体的健康会造成危害^[57]。另外, 当微生物侵入松花蛋后, 可引起蛋白质, 脂肪, 糖类的分解, 加速松花蛋变质进程^[56]。各组松花蛋在贮藏过程中的菌落总数变化如图 6 所示, 前 4 周中都未检测出微生物, 这与各组松花蛋在贮藏初期, 蛋清 pH 值较高有关, 对于大多数微生物来说, 生长的环境 pH 值为 5~9, 而前 4 周蛋清 pH 值高于此范围, 微生物较难生长繁殖^[58]。从第 5 周开始, 未涂膜组中可检出有微生物存在, 而涂膜组的松花蛋中都未检测到, 因为蛋清 pH 值下降, 鲜蛋经碱液浸泡后, 蛋壳结构疏松, 蛋壳外膜溶解消失, 气孔暴露, 容易被微生物侵染^[4]。到第 12 周时, 未涂膜组菌落总数达到 160 CFU/g, 这与宾冬梅^[32]和胡杰^[31]的对照组结果相似, 但是低于尹月玲^[30]所测的对照组微生物总量, 这可能与贮藏试验所选用的温度条件有关^[58], 该值低于国标 GB/9694—1988^[43]中松花蛋的微生物标准(菌落总数 ≤ 500 CFU/g), 而 A 组和 B 组中的微生物数量都远低于未涂膜组($P<0.05$), 表明聚偏二氯乙烯纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 复合膜和纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 聚乙烯醇基涂

膜都能有效的抑制松花蛋蛋清中的微生物生长。蛋壳涂膜后, 蛋壳疏松的结构得以加固, 涂膜液代替壳外膜, 封闭蛋壳上的气孔, 阻止微生物的侵入, 同时涂膜液中的纳米粒子也具有一定的抑菌性^[22], 保证了松花蛋的品质。

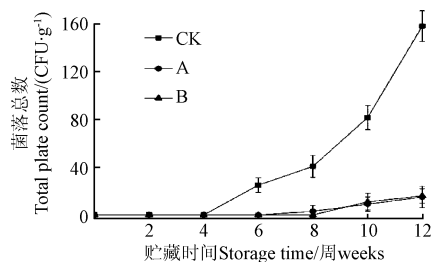


图 6 贮藏期间松花蛋的菌落总数

Fig.6 Changes in total plate count of pidan in storage process

2.6 贮藏期间松花蛋感官评分结果

由表 3 可知, 松花蛋贮藏过程中, 随着美拉德反应和水分散失后色素物质浓度的升高, 蛋清的颜色从透明的浅黄色, 逐渐变为棕黑色, 松花蛋颜色的评分值随之下降。由于 A 组和 B 组的美拉德反应程度高, 因此蛋清颜色比未涂膜(CK 组)深, 导致评分值较低。在贮藏过程中, 涂膜可以有效避免因水分散失及内外物质交换而导致松花蛋外观与质地不断内缩和变硬, 使得 A 组和 B

组松花蛋的外观与质地的评分值均显著高于未涂膜组(CK 组) ($P<0.05$)。其中 B 组的外观与质地的评分值略高于 A 组 ($P>0.05$)，可能与 B 组的质量损失率较低、含水率较高有关。松花蛋贮藏过程中发生美拉德反应生成了一系列的风味物质，但是由于贮藏初期蛋清游离碱度较高，因此闻起来会有一些氨味，尝起来有一点涩口的碱味^[59]。但随着后熟的进行，美拉德反应产生的风味物质积累，同时碱性物质挥发，游离碱度降低，A 组和 B

组的风味和滋味评分值升高；贮藏过程中 A 组的风味和滋味值都略高于 B 组 ($P>0.05$)，表明 A 组涂膜材料的阻气性更强，可以更好抑制松花蛋的风味物质逸出。而未涂膜组(CK 组) 松花蛋的由于美拉德反应程度较低，风味物质产生的少，又因为其蛋壳结构疏松，风味物质容易挥发，积累的量少，香气较淡。另外在贮藏末期还出现一点异味（可能与微生物的产生有关），这些都导致其风味和滋味的评分值显著低于 A 组和 B 组 ($P<0.05$)。

表 3 贮藏期间松花蛋的感官评分
Table 3 Changes in sensory score of pidan in storage process

指标 Characteristics	组别 Group	贮藏时间 Storage time/周 weeks			
		4	8	10	12
颜色 Colour	CK 组	15.1±2.0 ^{Aa}	13.1±1.7 ^{Aa}	10.4±1.7 ^{Ba}	8.3±0.9 ^{Ba}
	A 组	12.6±2.1 ^{Aa}	10.8±2.2 ^{Ba}	7.6±2.3 ^{Cb}	6.4±1.5 ^{Ca}
	B 组	13.8±1.9 ^{Aa}	11.3±1.8 ^{Aa}	8.8±1.3 ^{Bab}	7.6±1.1 ^{Ba}
外观 Appearance	CK 组	15.3±1.3 ^{Ab}	12.8±2.6 ^{ABb}	10.6±2.2 ^{BCb}	8.6±1.5 ^{Cb}
	A 组	17.1±1.9 ^{Aab}	15.6±2.4 ^{ABab}	13.8±1.9 ^{BCa}	11.8±1.6 ^{Ca}
	B 组	18.2±1.9 ^{Aa}	16.4±2.1 ^{ABa}	14.2±2.3 ^{BCa}	12.4±1.5 ^{Ca}
质地 Texture	CK 组	14.6±1.1 ^{Ab}	11.6±1.9 ^{Bb}	9.4±1.1 ^{Cb}	7.8±1.9 ^{Cb}
	A 组	16.2±1.9 ^{Aab}	14.6±2.3 ^{Aa}	11.1±1.2 ^{Bb}	10.8±1.5 ^{Ba}
	B 组	17.4±2.1 ^{Aa}	14.1±1.6 ^{Ba}	13.8±1.6 ^{BCa}	12.0±1.6 ^{Ca}
气味 Odour	CK 组	15.6±1.5 ^{ABb}	16.7±1.8 ^{Ab}	15.2±1.7 ^{BCb}	14.3±1.6 ^{Cb}
	A 组	17.3±1.5 ^{Ba}	18.3±1.8 ^{Ba}	19.5±1.6 ^{Aa}	18.7±1.3 ^{ABa}
	B 组	16.8±1.9 ^{Bab}	17.6±1.6 ^{ABa}	18.3±1.9 ^{Aa}	17.2±1.5 ^{ABa}
滋味 Flavour	CK 组	14.2±2.0 ^{ABa}	15.2±1.5 ^{Aa}	13.9±1.3 ^{BCb}	12.8±1.3 ^{Cb}
	A 组	13.6±1.5 ^{Cb}	15.3±1.5 ^{Ba}	16.6±1.3 ^{Aab}	15.8±1.5 ^{ABa}
	B 组	13.8±1.3 ^{Cb}	14.5±1.5 ^{Ba}	15.9±1.3 ^{Aa}	14.9±1.8 ^{ABa}

注：同一指标同列均值中不同上标小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)，同行均值中大写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: In the same column different superscript small letters show that mean value exist significant differences ($P<0.05$), and in the same row different superscript capital letters show that mean value exist significant differences.

2.7 成本分析与 2 种膜材料的比较

表 4 中列出了复合涂膜液中原材料的价格，按照 1.3.1 节复合膜的制备工艺计算出纳米 SiO₂、TiO₂ 改性 PVDC 基复合涂膜液（在不考虑电费的情况下）材料成本为 6 579 元/t，因该复合膜液较稀薄，每枚松花蛋消耗的膜液约 3 g，则成本为 0.019 元/枚；纳米 SiO₂、TiO₂ PVA 基蜂蜡液体石蜡复合涂膜液的材料成本为 1578 元/t，复合涂膜液较浓稠，每枚松花蛋约消耗 11 g，每枚松花蛋的成本为 0.017 元。两者的价格均低于市场上的真空包装袋（0.05 元/个），并减少耗材的使用量，降低了包装成本，配合涂膜包装自动化生产线的使用，还可以减少劳动力成本。涂膜后的松花蛋外观自然优美，保鲜效果好，纳米粒子还具有光催化抑菌性^[22]，可抑制微生物的污染，因此松花蛋涂膜具有开发前景。

表 4 不同复合膜材料组分的价格

品名 Name	单价 Unit price/(元·t ⁻¹)
纳米二氧化硅 Nano-SiO ₂	70 000
纳米二氧化钛 Nano-TiO ₂	450 000
聚乙烯醇 Polyvinyl alcohol	13 800
司班 80 Span-80	12 200
吐温 80 Tween-80	13 200
液体石蜡 Liquid paraffin	20 500
蜂蜡 Beewax	18 000
水 Water	1.9
聚偏二氯乙烯乳胶液 Polyvinylidene chloride	12 500

2 组涂膜松花蛋的各项指标对比发现，B 组松花蛋(纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性 PVA 基石蜡蜂蜡复合膜) 的质量损失率较低 (4.77%<4.93%) ($P<0.05$)，蛋清含水率量较高 (77.91%>76.85%) ($P>0.05$)，质地、外观和颜色的感官评分值较优 ($P>0.05$)，表明该复合涂膜液可更好地抑制松花蛋中水分的散失。可能与该复合膜的黏度较高，成膜后厚度较厚有关，也因此膜液吹干成膜所需的干燥时间长和干燥温度高(一个蛋需 2 300 W 的吹风机吹风温度 70℃左右最高风速吹 3 min 可完全吹干)，但所成膜与水接触后略微会吸湿变软，影响复合膜性能；A 组松花蛋(PVDC 基纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 复合涂膜液) 的蛋清 pH 值 (10.50>10.44) ($P>0.05$) 和游离碱度质量分数 (259.25>247.63 mg/(100 g)) ($P<0.05$) 更高，气味和滋味评价略高 ($P>0.05$)，这可能是因为其所成的膜更加致密，更能抑制风味物质的逸出。此复合膜涂膜后干燥时间短温度低(一个蛋需要 2 300 W 的吹风机不开加热最高风速吹 1.5 min 即可吹干)，所成膜外观更光亮，质地更光滑坚硬致密，与水接触不易吸湿变形，但因聚偏二氯乙烯乳剂与 NaCl 接触会沉降并有固体析出(钠离子和氯离子所带电荷会破坏乳液体系的稳定^[60])，而松花蛋表面在腌制后若清洗不彻底会有盐颗粒残留，与 PVDC 基纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 复合涂膜液接触后，吹干成膜上会有细微裂纹，导致成膜不完整，影响复合膜的保质效果，因此该复合膜液对松花蛋蛋壳的清洁程度要求较高。2 种膜液都有各

自的优势,也都需要改进,下一步的研究是对涂膜液改进使其能与自动化涂膜生产线配合,将松花蛋的涂膜工艺做到自动化和工业化。

3 结 论

1) 纳米 SiO₂、TiO₂ 改性聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 基复合膜涂膜贮藏的松花蛋,12 周后质量损失率为 4.93%,蛋清含水率为 77.91%,与未涂膜组相比分别降低 32.2%,升高 10.4%;聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDC) 基纳米 SiO₂、TiO₂ 改性复合膜涂膜贮藏的松花蛋质量损失率为 4.77%,蛋清含水率为 76.85%,与未涂膜组相比分别降低 29.9%,升高 8.9%;2 种膜液均能维持松花蛋外形完整,减缓松花蛋质构劣变(延缓硬度、咀嚼度的增加和黏度的降低)和抑制微生物的污染。

2) 涂膜组松花蛋的美拉德反应增强(褐变强度和中间产物量增加,还原糖和游离氨基含量降低),颜色变深(L^* 值和 b^* 值降低, a^* 值增加),虽使颜色评分值略低于未涂膜组,但是美拉德反应的增强促使风味物质的产生,涂膜又可延缓风味物质的逸出,使滋味和气味评分值均显著高于未涂膜组 ($P<0.05$)。

3) 纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性 PVA 基石蜡蜂蜡复合膜组 (B 组) 与 PVDC 基纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 改性复合膜组 (A 组) 相比,在贮藏 12 周时, B 组松花蛋的质量损失率低 (B 组 4.77% < A 组 4.93%) ($P<0.05$), 含水率高 (B 组 77.91% > A 组 76.85%) ($P>0.05$), 质地、外观和颜色的评分值略高 ($P>0.05$), 表明纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 改性聚乙烯醇基石蜡蜂蜡复合膜更能抑制松花蛋中水分的散失,保持松花蛋的外观和质地; A 组松花蛋的蛋清 pH 值 (A 组 10.50 > B 组 10.44) ($P>0.05$) 和游离碱度 (A 组 259.25 > B 组 247.63 mg/(100 g)) ($P<0.05$) 质量分数都较高,松花蛋的香味更浓,气味和滋味的评分值也略高 ($P>0.05$), 表明聚偏二氯乙烯纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 复合涂膜液更有助于保持松花蛋的碱度和风味。

【参 考 文 献】

- [1] 汤钦林. 锌法皮蛋加工技术的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 93—96.
Tang Qinlin. Study on processing technology of Zinc contained alkaline-preserved egg[J]. Food Research and Development, 2007, 28(7): 93—96. (in Chinese with English abstract)
- [2] 欧阳玲花, 冯健雄, 闵华, 等. 皮蛋加工研究现状与展望[J]. 食品工业科技, 2009(4): 349—351.
OUYang Linghua, Feng Jianxiong, Min Hua, et al. Research status and its prospect of preserved duck egg[J]. Science and Technology of Food Industry, 2009(4): 349—351. (in Chinese with English abstract)
- [3] 罗序英, 赵燕, 涂勇刚, 等. 皮蛋蛋白质凝胶形成及其调控的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(23): 383—387.
Luo Xuying, Zhao Yan, Tu Yonggang, et al. Research progress in protein gel formation and regulation of preserved eggs[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(23):

- 383—387. (in Chinese with English abstract)
- [4] 韩刚. 皮蛋涂膜保质研究进展 (综述) [J]. 养禽与禽病防治, 1993(4): 38—39.
- [5] 刘会珍, 吴薇, 高振江. 保鲜剂性质对鸡蛋保鲜效果的影响[J]. 中国农业大学学报, 2006, 10(5): 89—92.
Liu Huizhen, Wu wei, Gao Zhenjiang. Effect of different characters of agents on eggs stored at normal temperature[J]. Journal of China Agricultural University, 2006, 10(5): 89—92. (in Chinese with English abstract)
- [6] 张帅, 马美湖, 蔡朝霞. 4 种复合型涂膜剂对鸡蛋的保鲜效果[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 284—288.
Zhang Shuai, Ma Meihu, Cai Zhaoxia. Research on effect of four kinds of composite film coating on eggs fresh-keeping[J]. Food Science, 2013, 34(8): 284—288. (in Chinese with English abstract)
- [7] 潘丽秀. 采后绿芦笋保鲜方法研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.
Pan Xiuli. Research on postharvest preservation of *Asparagus officinalis*[D]. Hangzhou: Zhejiang Industry and Commerce University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [8] 陈常秀. 壳聚糖涂膜对鸡蛋品质的影响[J]. 食品科学, 2010(24): 453—456.
Chen Changxiu. Effect of Chitosan-coating on egg quality[J]. Food Science, 2010(24): 453—456. (in Chinese with English abstract)
- [9] 林顺顺, 李瑜, 祝美云, 等. 大豆分离蛋白复合涂膜对鲜切马铃薯保鲜研究[J]. 食品与机械, 2010(6): 37—39.
Lin Shunshun, Li Yu, Zhu Meiyun, et al. Research on soy protein composite film coating on fresh-cut potatoes preservation[J]. Food&Machinery, 2010(6): 37—39. (in Chinese with English abstract)
- [10] 梁花兰, 章建浩. 聚乙烯醇基涂膜保鲜包装材料制备及对成膜效能特性的影响[J]. 食品科学, 2010(8): 77—83.
Liang Hualan, Zhang Jianhao. Preparation and film-forming properties of a polyvinyl alcohol-based coating material for food fresh-keeping[J]. Food Science, 2010(8): 77—83. (in Chinese with English abstract)
- [11] 汪多仁. 聚偏二氯乙烯的研发与应用进展[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(4): 77—79.
Wang Duoren. Progress in research and application of polyvinylidene chloride[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(4): 77—79. (in Chinese with English abstract)
- [12] 肖锡湘. 蜂蜡涂膜剂保鲜南丰蜜桔的研究初探[J]. 蜜蜂杂志, 2009(2).
Xiao Xixiang. Study on Preservation of Nanfeng Mandarin by Coating with Beeswax[J]. Journal of Bee, 2009(2). (in Chinese with English abstract)
- [13] 吴时英, 周永昌, 周利华. 鸡蛋涂膜保鲜技术研究[J]. 农业工程学报, 1988, 2(6): 61—65.
Wu Shiyin, Zhou Yongchang, Zhou Lihua. A study on egg preservation with different chemical coatings[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 1988, 2(6): 61—65. (in Chinese with English abstract)

- [14] 庞志鹏, 耿建荣. 聚乙烯醇改性及改性聚乙烯醇涂布复合工艺研究[J]. 包装工程, 2001, 22(4): 20—23.
Pang Zhipeng, Geng Jianrong. Modification of PVA and the processing method[J]. Packaging Engineering, 2001, 22(4): 20—23. (in Chinese with English abstract)
- [15] 马龙俊, 刘瑶, 章建浩. 纳米 SiO_2 , TiO_2 改性 PVA 基液体石蜡复合涂膜保鲜包装材料[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 341—346.
Ma Longjun, Liu Yao, Zhang Jianhao. Modification of PVA-Based composite coating packaging material with Nano- SiO_2 , Nano- TiO_2 and liquid paraffin[J]. Food Science, 2013, 34(16): 341—346. (in Chinese with English abstract)
- [16] 刘瑶, 章建浩, 龙门, 等. 硼砂协同纳米 SiO_2 , TiO_2 交联改性 PVA 基膜材料及其透湿和抑菌性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 17—23.
Liu Yao, Zhang Jianhao, Long Men, et al. Effect of crosslinking modification by combined use of borax, Nano- SiO_2 and Nano- TiO_2 on moisture permeability and moisture permeability of PVA-based film[J]. Food Science, 2014, 35(14): 17—23. (in Chinese with English abstract)
- [17] 雷艳雄, 尹月玲, 靳国锋, 等. 纳米 SiO_2 对 PVA 基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 359—364.
Lei Yanxiong, Yin Yueling, Jin Guofeng, et al. Effect of nano- SiO_2 on water vapor transmission rate of formed film of PVA-based composite coating-packaging material[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(10): 359—364. (in Chinese with English abstract)
- [18] 李璨, 王佳媚, 龙门, 等. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 改性聚乙烯醇基蜂蜡复合涂膜材料工艺优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 243—250.
Li Can, Wang Jiamei, Long Men, et al. Technology optimization of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and beeswax modified polyvinyl alcohol based composite packaging material[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(3): 243—250. (in Chinese with English abstract)
- [19] 龙门, 马磊, 宋野, 等. 纳米 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 改性聚乙烯醇基紫胶复合膜对鸡蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2014, 30(20): 314—324.
Long Men, Ma Lei, Song Ye, et al. Preserved effect of nano- $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ modified PVA-based composite preservation coating for eggs[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(20): 314—324. (in Chinese with English abstract)
- [20] Liu Guichao, Song Ye, Wang Jiamei, et al. Effects of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of PVOH-based nanocomposite films[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(2): 562—568.
- [21] Zheng Y, Zheng Y, Ning R. Effects of nanoparticles SiO_2 on the performance of nanocomposites[J]. Materials Letters, 2003, 57(19): 2940—2944.
- [22] Long Men, Wang Jiamei, Zhuang Hong, et al. Performance and Mechanism of Standard Nano- TiO_2 (P-25) in Photocatalytic Disinfection of Foodborne Microorganisms-*Salmonella typhimurium* and *Listeria monocytogenes*[J]. Food Control, 2013, 39(1): 68—74.
- [23] Kunimatsu Y, Yamamoto S. Studies of coating treatment on shell egg I: Effect of coating treatment with silicon and liquid paraffin on preservation of shell eggs (Agriculture)[J]. Scientific Reports of Kyoto Prefectural University Agriculture, 1970, 22(22): 31—39.
- [24] Baker S J, Feare C J, Wilson C J, et al. Prevention of breeding of Canada Geese by coating eggs with liquid paraffin[J]. International Journal of Pest Management, 1993, 39(2): 246—249.
- [25] 马龙俊. 纳米改性 PVA-液体石蜡复合包装材料及其对鲜蛋保鲜效果的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
Ma Longjun. Study on Nano- SiO_2 and TiO_2 Modified PVA-based-liquid Paraffin Packaging Material and its Influence on Fresh Preservation Effect of Clean Egg[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural university, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [26] 李璨. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 功能改性 PVA 基涂膜材料及清洁鸡蛋保鲜包装效能特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
Li Can. Study on Nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Modified PVA-based Packaging Material and its Influence on Fresh Preservation Effect of Clean Egg[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [27] West S H, Loftin S K, Wahl M, et al. Polymers as moisture barriers to maintain seed quality[J]. Crop Science, 1985, 25(6): 941—944.
- [28] 黄崇杏. 高阻隔性偏氯乙烯共聚乳液的研制及其在包装材料中的应用研究[D]. 南宁: 广西大学, 2003.
Huang Chongxing. Preparation of High Barrier Material-Vinylidene Chloride Copolymer Latex and its Application on Paper Based Packing Material[D]. Nanning: Guangxi University, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [29] Jomekian A, Mansoori S, Monirimanesh N. Synthesis and characterization of novel PEO-MCM-41/PVDC nanocomposite membrane[J]. Desalination, 2011, 276(1/2/3): 239—245.
- [30] 尹月玲, 刘瑶, 章建浩, 等. 纳米 SiO_2 复合涂膜材料包装松花蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2012(增刊 1): 281—287.
Yin Yueling, Liu Yao, Zhang Jianhao, et al. Effect of composite coating with nano-silicon dioxide on fresh-keeping of preserved eggs[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012(Supp.1): 281—287. (in Chinese with English abstract)
- [31] 胡杰, 马美湖. 不同涂膜剂对皮蛋保质效果的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 274—277.
Hu Jie, Ma Meihu. Preservative effect of different coatings on preserved eggs[J]. Food Science, 2012, 33(6): 274—277. (in Chinese with English abstract)
- [32] 宾冬梅, 马美湖, 娄爱华, 等. 皮蛋涂膜保鲜剂的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(5): 211—214.
- [33] 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]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(4): 2264—2271.

- [34] Ganasen P, Benjakul S. Chemical composition, physical properties and microstructure of pidan white as affected by different divalent and monovalent cations[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2011, 35(5): 1528—1537.
- [35] Ganasen P, Benjakul S. Effects of green tea and Chinese tea on the composition and physical properties of pidan white[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2011, 35(6): 907—916.
- [36] Ganesan P, Benjakul S. Effect of glucose treatment on texture and colour of pidan white during storage[J]. *Journal of food science and technology*, 2014, 51(4): 729—735.
- [37] 阮国富, 季国华, 胡建强, 等. 水性 PVDC 胶乳对氧气, 水汽阻隔机理的研究[J]. *现代涂料与涂装*, 2009, 12(12): 2—5.
- Ruan Guofu, Ji Guohua, Hu Jianqiang, et al. Research on the barrier mechanism of waterborne PVDC emulsion[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2009, 12(12): 2—5. (in Chinese with English abstract)
- [38] 宋野, 马磊, 章建浩. 响应曲面法优化鸡皮蛋加工工艺[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(21): 186—191.
- Song Ye, Ma Lei, Zhang Jianhao. Optimization of preserved eggs processing by response surface methodology[J]. *Science and technology of food industry*, 2014, 35(21): 186—191. (in Chinese with English abstract)
- [39] GB/T 5009.47-2003, 蛋与蛋制品卫生标准的分析方法[S].
- [40] Ganasen P, Benjakul S. Physical properties and microstructure of pidan yolk as affected by different divalent and monovalent cations[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(1): 77—85.
- [41] 全瑛, 倪士峰, 刘建利, 等. DNS 法测定菊芋中还原糖含量的研究[J]. *陕西中医*, 2009(11): 1535—1537.
- [42] GBT 8314—2013. 茶 游离氨基酸总量的测定[S].
- [43] GB/9694—1988. 中华人民共和国松花蛋质量标准[S].
- [44] GB 4789.2, 2010. 食品安全国家标准食品 微生物学检验 菌落总数测定[S].
- [45] Caner C. The effect of edible eggshell coatings on egg quality and consumer perception[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85(11): 1897—1902.
- [46] Chen Z, Li J, Tu Y, et al. Changes in gel characteristics of egg white under strong alkali treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 45(3): 1—8.
- [47] 赵燕, 涂勇刚, 邓文辉, 等. 皮蛋蛋白挥发性风味物质分析[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(15): 289—294.
- Zhao Yan, Tu Yonggang, Deng Wenhui, et al. Analysis of volatile flavor compounds of preserved egg white[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(15): 289—294. (in Chinese with English abstract)
- [48] 杨有仙, 赵燕, 涂勇刚, 等. 皮蛋腌制过程中碱度, pH 及质构特性变化规律的研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(16): 111—114.
- Yang Youxian, Zhao Yan, Tu Yonggang, et al. Change of alkalinity, pH and texture properties during pidan pickling[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(16): 111—114. (in Chinese with English abstract)
- [49] 孙彩玲, 田纪春, 张永祥. TPA 质构分析模式在食品研究中的应用[J]. *试验科学与技术*, 2007, 5(2): 1—4.
- Sun Gailing, Tian Jichun, Zhang Yongxiang, et al. Application of TPA Test Mode in the study of food[J]. *Experiment Science & Technology*, 2007, 5(2): 1—4. (in Chinese with English abstract)
- [50] 彭增起, 王晓燕. 肌肉蛋白质凝胶的粘度和持水力之间的相关性[J]. *肉类研究*, 1997(2): 14—15.
- Peng Zengqi, Wang Xiaoyan. Correlativity between the viscosity and the water-holding capacity of the muscle protein gels water-holding capacity of the muscle protein gels[J]. *Meat Research*, 1997(2): 14—15. (in Chinese with English abstract)
- [51] Naranjo G B, Malec L S, Vigo M S. Reducing sugars effect on available lysine loss of casein by moderate heat treatment[J]. *Food Chemistry*, 1998, 62(3): 309—313.
- [52] Ajandouz E H, Tchiakpe L S, Ore F D, et al. Effects of pH on caramelization and maillard reaction kinetics in fructose-lysine model systems[J]. *Journal of Food Science*, 2001, 66(7): 926—931.
- [53] Friedman M. Food browning and its prevention: an overview[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(3): 631—653.
- [54] 邵澜媛, 周建伟, 刘东红. 食品中美拉德反应机理及动力学模型的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2013, 12(12): 103—112.
- Shao Lanyuan, Zhou Jianwei, Liu Donghong. Research status on mechanism and kinetic modelling of maillard reaction[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 12(12): 103—112. (in Chinese with English abstract)
- [55] Ganesan P, Benjakul S. Influence of different cations on chemical composition and microstructure of pidan white and yolk during pickling and aging[J]. *International Journal of Food Properties*, 2010, 13(5): 1150—1160.
- [56] 黄雪飞, 李黔军, 鄢满莲. 松花蛋的细菌学检验[J]. *安徽农业科学*, 2006, 34(13): 3185—3185.
- [57] 郑炳雄. 吃皮蛋中毒 10 例报告[J]. *广州医药*, 1990, 21(4): 37—37.
- [58] 江汉湖. 食品微生物学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [59] 孙静, 马美湖, 吴玲, 等. 热处理对皮蛋生产周期和品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(5): 367—372.
- Sun Jing, Ma Meihu, Wu Ling et al. Effects of heat treatment on production cycle and quality of pidan[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(5): 367—372. (in Chinese with English abstract)
- [60] 吕少华, 唐黎明, 朱元斌. 乳胶漆稳定性理论及影响因素[J]. *化学建材*, 2002, 18(3): 4—7.
- Lü Shaohua, Tang Liming, Zhu Yuanbin. Theories and influencing factors of latex paints stability[J]. *Chemical Materials for Construction*, 2002, 18(3): 4—7. (in Chinese with English abstract)

Preserved effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified composite coating materials on pidan

Ma Lei¹, Yan Wenjing¹, Zhao Jianying^{1,2}, Zhang Jianhao^{1,2*}, Wang Fang¹, Peng Kaiming¹

(1. National Center of Meat Quality and Safety Control, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Changshu Yihao Food Packaging Materials Technology Company, Changshu 215500, China)

Abstract: Pickling is one of the oldest techniques in the food preservation as it not only extends the shelf life but also enhances the flavor and acceptability of the product. Pidan is a kind of traditional pickled egg with an extremely long shelf life. Its pleasant and fragrant taste is preferred by most of the people in China, Thailand and other Southeast Asian countries. Pidan is formed by the penetration of alkali through the egg shell and membrane, which leads to chemical changes and gelation of egg proteins. Apart from the formation of gel-like texture, alkaline treatment can induce the degradation of proteins as well as Maillard reaction to turn the color of pidan into brown during the processing. However, pickling could possibly destroy the outer shell membrane of eggs, make the shell structure loose and enlarge the pores of shell, which causes water to evaporate easily through the pores and the spoilage of fresh eggs. Therefore, coating pidan with composite film is one of the most effective ways to preserve the quality of pidan. Polyvinylidene chloride and polyvinyl alcohol are 2 kinds of macromolecular polymer with gas and water barrier performance, whose emulsions are used as based material to prepare nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified polyvinyl alcohol based composite coating material and nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified polyvinylidene chloride based composite coating material. In this paper, pidans were pickled by soaking chicken eggs into NaOH/NaCl/ZnSO₄·7H₂O solution for a period of time and then were divided randomly into 3 groups. Uncoated pidan was chosen as control group (CK). Secondary soaking coating method was adopted to coat pidan. The coating process was that put pidan into coating liquid for 1 min, then take pidan out and blow dry, and later the above-mentioned process was carried out again. Pidan coated with nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified polyvinylidene chloride based composite coating material (Group A) and nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified polyvinyl alcohol based composite film (Group B), and uncoated pidan (CK) were stored under the same preserved condition whose temperature was 25°C and relative humidity was 75%±2%. During the storage the physical and chemical indicators included weight loss rate, albumen pH value, free alkalinity content, moisture, texture characteristics (hardness, cohesiveness, springiness, chewiness and gumminess), chromatic aberration, brown intensity, absorbance at 294 nm, reducing sugar content, free amino content, sensory evaluation, and total number of bacterial colony, which were detected every 2 or 3 weeks to determine the pidan quality. The results showed that physical and chemical indicators of pidan in each group significantly changed ($P<0.05$). Two kinds of coating materials both significantly reduced moisture loss and weight loss rate ($P<0.05$), retarded the change of pH value, free alkalinity content and textural properties (hardness, cohesiveness, springiness, chewiness and gumminess) of pidan, inhibited the growth of microorganisms, and improved the sensory evaluation of pidan. However, a^* value, brown intensity, and absorbance at 294 nm of coated pidan were higher than uncoated pidan, and L^* value, b^* value, reducing sugar content and free amino content were less than uncoated group, which meant the development of brown color and the production of flavor substances were enhanced because of Maillard reaction. This paper provides the reference for the application of composite film materials in the preservation of pidan.

Key words: composite materials; quality control; packaging; nano-SiO₂ and nano-TiO₂; polyvinylidene chloride; polyvinyl alcohol; pidan