

# 咸鸭蛋黄品质劣化分析与调控技术的研究进展

孙静<sup>1</sup>, 杨晓培<sup>2</sup>, 彭旭<sup>1</sup>, 杨雪<sup>1</sup>, 梁振华<sup>1</sup>, 杜金平<sup>1\*</sup>, 皮劲松<sup>1\*</sup>

(1. 湖北省农业科学院畜牧兽医研究所, 湖北武汉 430064)

(2. 武汉市动物疫病预防控制中心, 湖北武汉 430064)

**摘要:** 鸭蛋经食盐腌制加工成的咸蛋, 是我国传统蛋制品之一, 蛋黄质量好坏常被用来评价咸蛋的品质。鸭蛋盐渍过程中蛋黄黑化和泥化是影响咸蛋品质的劣化现象, 该研究从蛋黄颜色劣变造成的蛋黄黑化现象和质地过度软化劣变造成的蛋黄泥化现象两个方面介绍了蛋品加工过程中品质劣变的表征及影响因素, 重点综述了类似的蛋、肉、蔬菜等食品硫化致黑和氧化致软两种品质劣变的机制和控制技术及其效果。为鸭蛋加工的标准化、工业化以及安全化生产咸蛋提供理论支持。

**关键词:** 鸭蛋黄; 黑化; 泥化; 硫化; 氧化

文章编号: 1673-9078(2024)08-383-391

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.8.1532

## Research Progress on Quality Deterioration Mechanism and Control Technology of Salted Duck Egg Yolk

SUN Jing<sup>1</sup>, YANG Xiaopei<sup>2</sup>, PENG Xu<sup>1</sup>, YANG Xue<sup>1</sup>, LIANG Zhenhua<sup>1</sup>, DU Jinping<sup>1\*</sup>, PI Jingsong<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)(2. Wuhan City of Animal Disease Prevention and Control Center, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** Salted eggs made from fresh duck eggs through salting in a brine (salt) solution is one of the traditional egg products in China. The quality of yolk is often used to evaluate the quality of salted eggs. In the salting process of duck eggs, the blackening and muddying of yolk are the deterioration phenomena that affect the quality of salted eggs. In this paper, the characteristics and influencing factors of egg yolk quality deterioration during egg processing are introduced from two aspects: the blackening phenomenon of egg yolk caused by the deterioration of egg yolk color and the muddying phenomenon of egg yolk caused by the excessive softening and deterioration of texture. A focus is placed on reviewing the mechanism, control technology and outcome of the two kinds of quality deterioration of similar foods (such as eggs, meat and vegetables) caused by blackening due to vulcanization and softening due to oxidation. It provides theoretical support for standardization and industrialization of duck egg processing and safe production of salted eggs.

**Key words:** duck egg yolk; blackening; softening; vulcanization; oxidation

引文格式:

孙静, 杨晓培, 彭旭, 等. 咸鸭蛋黄品质劣化分析与调控技术的研究进展[J]. 现代食品科技, 2024, 40(8): 383-391.

SUN Jing, YANG Xiaopei, PENG Xu, et al. Research progress on quality deterioration mechanism and control technology of salted duck egg yolk [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(8): 383-391.

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 国家现代农业技术体系资助 (CARS-42-26; CARS-40-S15); 湖北省动物胚胎工程与分子育种重点实验室项目 (2022ZD108); 湖北省农业科学院“青年拔尖人才培养计划”项目 (2022); 湖北省农业科技创新中心项目 (2016-620-000-001-023)

作者简介: 孙静 (1986-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 蛋品加工研究, E-mail: sammi8866@sina.com

通讯作者: 杜金平 (1963-), 男, 学士, 研究员, 研究方向: 家禽育种与产品加工研究, E-mail: ddjinpin@163.com; 共同通讯作者: 皮劲松 (1969-), 男, 学士, 研究员, 研究方向: 家禽育种与产品加工研究, E-mail: pijinsong@sina.com

咸蛋的加工是以新鲜鸭蛋为原料, 食盐为主要腌制剂的盐渍蛋制品。咸蛋是我国特有的具有1 500多年历史的传统食品, 消费者对咸蛋的喜好主要在于咸蛋黄, 华人素有“中秋吃(咸蛋黄)月饼、端午吃(咸蛋黄)粽子”的习俗, 因此咸蛋黄消费需求旺盛。咸蛋黄因具有鲜香风味和油砂口感, 还常被当作蟹黄的廉价替代品, 近年来兴起的诸如蟹黄汤包、咸蛋黄鱼皮、咸蛋黄炸鸡等各式咸蛋黄特色风味菜肴和休闲食品更是备受年轻消费人群的青睐, 咸蛋(黄)需求日趋增大。我国咸蛋(黄)年加工量高达150万t, 较2010年增长了20%。湖北省是全国鸭蛋加工大省, 咸蛋是其中独具特色的产品。

针对咸蛋加工的研究较多, 主要是传统工艺向标准化、现代化转型, 提高加工效率, 提升产品安全性、改善产品风味等, 具体集中在低钠风味配方研制<sup>[1]</sup>、快速腌制技术与装置<sup>[2]</sup>、涂膜保鲜技术<sup>[3]</sup>、咸蛋黄质地与风味形成机理<sup>[4]</sup>等, 这些研究对于咸蛋加工技术升级与产品品质提升都具有积极作用。

蛋鸭加工产业存在的一个共性问题脏蛋加工。由于蛋鸭喜水的习性和现有养殖方式的限制, 所以原料鸭蛋的脏污程度相较鸡蛋更脏<sup>[5]</sup>, 但加工企业或加工户认为经过食盐或碱水浸泡能除去鸭蛋表面脏污, 不需另做清洗, 所以鸭蛋加工前清洗的比例极低。原料脏、品质差, 产品易出现咸蛋黄变黑、熟咸蛋黄有黑圈<sup>[6]</sup>、产品保质期缩短<sup>[7]</sup>, 还存在食品安全隐患。此外传统盐水浸泡加工咸蛋, 往往加工一枚蛋黄油砂的咸蛋需要30 d甚至45 d以上的时间, 每逢端午或中秋节前夕, 企业为了缩短制作周期、加快备货速度, 往往采用提高腌制温度的方式来快速腌制<sup>[8]</sup>。这又容易导致咸蛋黄稀软泥化的现象<sup>[9]</sup>。上述咸蛋黄黑化和泥化的现象都造成了蛋黄品质劣化, 极大的影响了咸蛋的感官品质和食用品质, 一方面使消费者对咸蛋产生不信任的消极印象, 一方面使企业蒙受经济损失, 对咸蛋加工产业负面影响极大。但目前对咸蛋黄黑化和泥化现象的重视程度不够, 国内外鲜见黑黄和泥黄的相关报道, 缺乏评判标准, 相应现象的形成机制与影响因素缺乏针对性的研究。鉴于此, 本文以咸蛋黄黑化和软化两个现象为主题——包括其物质基础、相关机理和控制途径等——开展系统的文献查阅和综述, 为进一步优化咸蛋(黄)加工工艺、提高其品质、加快其标准化、工业化进程提供理论基础和技术支持。

## 1 黑化现象研究进展

### 1.1 蛋内物质导致的黑圈现象

#### 1.1.1 咸蛋变色

如图1所示, 咸蛋黄黑圈是熟制咸蛋的外层蛋黄与蛋清内侧的交界处形成了一层暗绿色、甚至黑色的圈状物质, 俗称黑圈, 这种是属于可使用的咸蛋黄<sup>[10]</sup>。蛋品储藏期内蛋清、蛋黄的变色现象在国外已经研究多年, 但对于熟制咸蛋黄黑圈问题, 不仅相关文献研究少, 且产业实践上也报道很少。目前仅见李斌<sup>[11]</sup>和李秋雨等<sup>[9]</sup>针对这一问题进行了一些研究。李斌主要从色变现象的反应条件着手, 研究了有机酸-脱硫酶协同抑制黑圈形成的工艺配方, 鉴定出咸蛋黄黑圈物质是硫铁化合物, 并定性定量分析了咸蛋黄界面 $H_2S$ 和Fe的变化规律, 提到了有黑圈的咸蛋内部菌群与正常咸蛋的菌群有差异; 李秋雨等则初步确定了黑圈形成是与蛋黄蛋白质、硫和Fe、Zn、Cu等金属元素有关, 建立了咸蛋黄黑圈反应模型推测硫离子来自含硫蛋白质, Fe等金属元素来自卵黄高磷蛋白(Phosvitin, Pv)释放<sup>[12]</sup>; 结合李斌、李秋雨等的研究可以发现,  $Fe^{2+}$ 从Pv向蛋黄与蛋清交界的蛋黄膜处迁移并聚集, 聚集在此的游离 $Fe^{2+}$ 会消耗此处的氧气, 导致此处缺氧进而使厌氧菌增生, 抑制好氧菌, 这可能是黑圈咸蛋与正常咸蛋之间菌群差异的原因; 同时, 以 $Fe^{2+}$ 为主的金属离子与含硫蛋白质提供的硫离子结合而产生的黑色物质, 这类物质以硫铁化合物为主, 这与水体黑臭现象在某种程度上具有着相同的性质。荣楠等<sup>[13]</sup>的研究发现, 水体沉积物致黑臭中,  $S^{2-}$ 在发生黑臭过程中比 $Fe^{2+}$ 更具有主导作用, 原因是 $S^{2-}$ 的还原要优于 $Fe^{2+}$ , 在耗氧速率上更具优势。致黑物质分为两种, 一种是 $FeS$ 、 $MnS$ 等不溶性、能吸附黑色固体物质, 另外一种是能溶于水的带有颜色的有机物质(腐殖质)<sup>[14,15]</sup>。悬浮颗粒是一种带电胶体<sup>[16]</sup>, 其中的腐殖酸和富里酸通过吸附、络合Fe、Mn形成硫化物, 而主导了水体的变黑<sup>[17,18]</sup>, 而有机物是否含硫对致黑影响很大, 含硫的有机物致黑更快、更深<sup>[19]</sup>。因此, 咸蛋黄黑化现象的出现与蛋黄中的含硫物质(如氨基酸等)和金属元素密切相关, 可以通过抑制Pv释放金属元素, 减少含硫蛋白质被破坏来控制蛋黄中硫铁化合物的生成, 减少因硫铁化合物造成的咸蛋黄黑化现象。

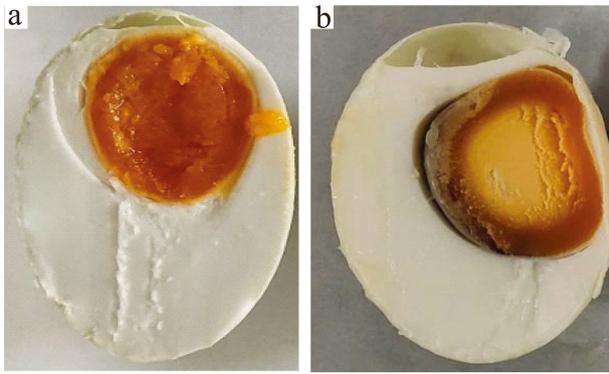


图1 正常咸蛋与黑圈咸蛋

Fig.1 The pictures of black circle salted egg yolk and non-black circle salted egg yolk

注: (a) 正常咸蛋; (b) 黑圈咸蛋。

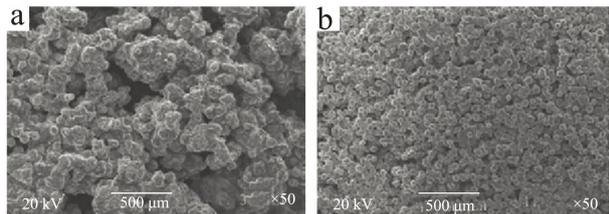


图2 黑圈咸蛋黄黑圈部位与正常部位电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy of blackening parts and non-blackening parts of the black circle salted egg yolk

注: (a) 为黑圈部位; (b) 为正常部位。

图2为咸蛋黄黑圈部位和未黑圈部位电镜图,可以看出黑圈部位蛋黄颗粒结构混乱、无序,与正常部位形成有显著差异,造成这种差异的原因可能是黑圈部位蛋白质之间的二硫键、疏水作用力和巯基等遭到破坏,导致蛋白质的空间结构混乱无序<sup>[20-22]</sup>。蛋白质分子的聚合会受到二价或多价金属离子的影响,凝胶网络交联减少,进而导致蛋白质空间结构被破坏<sup>[23,24]</sup>,因为蛋白质凝胶网络的形成需要氢键、疏水相互作用和一些静电相互作用等非共价键和二硫共价键<sup>[25]</sup>,这些共价键的交换反应与金属离子有很大关系。因此造成黑圈部位微观结构呈现出混乱、无序的网状原因很有可能是金属离子的聚集。

由此可知, Pv 释放的金属离子由蛋黄内部向蛋黄与蛋清交界处迁移并聚集,金属离子的聚集影响了部分蛋白质的二硫键、疏水作用力和巯基等的稳定,导致蛋白质空间结构被破坏,释放出硫离子,并与  $\text{Fe}^{2+}$  为主的金属离子结合产生化合物,是咸蛋黄黑圈形成的重要因素,同时这一过程还伴随着氧气的消耗,进而导致厌氧菌增生,改变该部位的菌群结构使其与正常咸蛋黄菌群产生差异。

### 1.1.2 皮蛋变色

咸蛋黄和皮蛋黄的色泽变化都提到蛋黄从黄色变墨绿或黑色物质是蛋白质或氨基酸脱硫后于 Pv 释放 Fe 等金属元素化合生成硫化铁化合物,碱性条件促进黑色物质的生成。皮蛋色泽在凝固后期开始变化,由碱离子和金属离子协同作用使蛋白质间形成由二硫键和离子键构建出的凝胶网络结构的蛋黄凝固体,呈现出具有深浅不同的茶色、墨绿以及草绿的五色环<sup>[26]</sup>。蛋黄不同部位 (Pv) 的铁含量、硫含量差异造成了皮蛋黄色泽具有层次分布五色环现象,铁含量高的内部先于外部呈色<sup>[27]</sup>。这种变色反应会随着贮藏和蛋剖开氧化而褪色。皮蛋的色泽变化与温度、pH 值、时间有关<sup>[28,29]</sup>。

有研究表明,温度对碱处理下卵白蛋白-葡萄糖体系颜色、物化性质及其抗氧化活性具有显著影响<sup>[30]</sup>,其中半胱氨酸因与还原糖生成共轭物而含量骤减明显;半胱氨酸被认为是蛋白质与还原糖体的主要结合位点<sup>[19,24]</sup>;温度越高,美拉德反应程度越高、黑色素积累越多<sup>[30,31]</sup>。此外,碱性条件、较高温度的孵育条件会显著提高卵白蛋白-葡萄糖混合物的  $\text{Fe}^{2+}$  螯合活性<sup>[32,33]</sup>。

总得来说,蛋白质在皮蛋颜色形成中起着重要作用:蛋白质在碱的作用下分解,产生半胱氨酸和胱氨酸(以及硫离子),这些化合物与蛋黄中的各种金属离子和蛋白质形成绿色复合物。胱氨酸和半胱氨酸中的二硫化物 (-S-S) 和巯基 (-SH) 使其易与金属离子化合生成有色物质<sup>[34]</sup>,或硫离子与磷活性素结合产生深绿色化合物,在碱性介质中络合物显色更明显。金属离子的种类及含量也是影响因素<sup>[26]</sup>。还有研究表明美拉德反应的产物还会影响皮蛋的凝胶结构,从而影响其质地,但其机制尚不清楚<sup>[35]</sup>。

### 1.2 微生物导致黑黄现象

如图3所示,咸蛋黄黑黄是指咸蛋黄中微生物含量超标导致蛋黄整个黑化的现象,是不可食用的。致黑脱硫肠杆菌是一种在污泥、土壤和污水中能被分离鉴定到脱硫菌,无毒性,厌氧、最适宜的条件是  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH 值 6.2~7.8<sup>[36]</sup>,可分解(半)胱氨酸产  $\text{H}_2\text{S}$ ,曾被报道引起罐装的甜玉米等蔬菜的硫化腐败<sup>[37]</sup>。利用体系中乳酸盐和丙酮酸盐等物质作为氢受体,在亚硫酸盐琼脂基中菌落生长可以形成球面的黑色点样状态<sup>[38,39]</sup>,产生的  $\text{H}_2\text{S}$  不会造成明显的胀听现象,但有臭鸡蛋味。

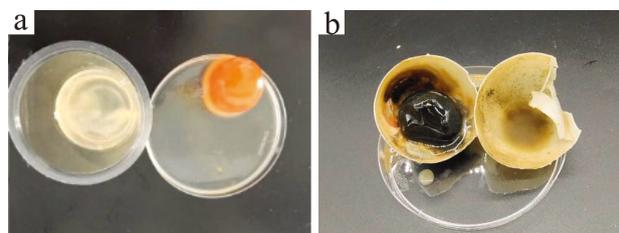


图3 正常咸蛋黄与黑黄咸蛋黄

Fig.3 The pictures of blackening salted egg yolk and non-blackening salted egg yolk

注: (a) 为正常咸蛋; (b) 为黑黄咸蛋。

鸭蛋的养殖模式以地面平养为主, 加上收储不及时等因素造成鸭蛋的脏蛋比例大, 蛋壳表面容易沾染泥污、粪污, 夏季高温多雨季节还可能成水泡蛋。上述研究中提到污泥、土壤和污水中能被分离鉴定到致黑脱硫肠状菌。关于水体致黑臭基本明确了过程和相关微生物作用的机理, 即水体的“黑臭”现象是水体缺氧、有机物发生厌氧分解、腐败造成的一种极端性生化现象<sup>[40]</sup>。

由于咸蛋腌制多数为水腌, 即将鸭蛋浸泡在液体腌制剂中, 密封一个月左右, 因此当鸭蛋不清洗, 直接泡入腌制剂, 其表面所含的如致黑脱硫肠状菌在腌制过程中则会进入腌制料液中, 腌制料液的密闭缺氧环境正适合致黑脱硫肠状菌生长繁殖, 进而导致料液变质, 可能会导致咸蛋变色变质。

### 1.3 咸蛋黄黑化的控制方法

由上文可知, 硫化致黑是咸蛋黄变色的主要因素, 是多种因素复合在一起的一种极端生化现象, 因此在腌制过程中可以从一下几个方面进行控制进而减少这一现象的发生。

#### 1.3.1 微生物

鸭蛋表面附着的微生物主要来自于饲养环境中, 而体系中的微生物对水体致黑致臭影响极大, 起到驱动作用。黑臭水体中的优势菌群, 门水平下有变形菌门、厚壁菌门、拟杆菌门、放线菌门; 纲水平下, 有 $\gamma$ -变形菌纲、黄杆菌纲、变形菌纲、梭菌纲等<sup>[41]</sup>。体系中放线菌、梭菌、变形菌等微生物在水体中具有致黑致臭的作用<sup>[42]</sup>, 微生物利用其中的糖类和溶解性蛋白提供养分, 转化环境中的硫酸盐和金属元素, 促使FeS和甲烷气体生成。当水体中的微生物进入鸭蛋内利用其中的营养物质亦会促使鸭蛋变黑变臭。

咸蛋加工的原料鸭蛋品质是影响加工效果最关

键的因素之一。鸭蛋的洁净度是决定鸭蛋品质的重要指标, 受微生物、环境温湿度、蛋壳表面处理等因素影响。已有研究表明, 蛋壳表面清洁处理可减少蛋壳外微生物数量<sup>[43]</sup>, 有利于鸭蛋的保鲜保质, 用到的去菌方式有油茶籽粕去菌剂、对羟基苯甲酸甲酯、甲醛、BS-12、LAS、紫外线灯<sup>[44-46]</sup>等, 实际企业生产中为了价廉易操作, 常用含氯制剂喷淋冲洗或浸泡刷洗, 具有氯残留的风险<sup>[47]</sup>。熏蒸多用在种蛋前消毒<sup>[48]</sup>, 尚未见有研究用于加工鸭蛋的消毒。另大多研究提及的鸭蛋清洗处理仅涉及鸭蛋到加工厂加工前才清洗<sup>[7]</sup>, 而实际情况是鸭蛋在鸭舍收集后在鸭舍集中放置几天后再集中运到加工厂, 中间几天鸭蛋会被周围微生物侵袭<sup>[5]</sup>, 同时蛋壳上原来附着的微生物会向蛋壳内侵入<sup>[49]</sup>, 若不去除, 会通过污染清洗液而感染其他干净蛋。故鸭蛋从生产后就立即熏蒸消毒一次, 以减少蛋壳表面微生物迁入蛋内的几率。当鸭蛋被运输至加工厂, 入缸腌制尚需临储一段时间, 临储后、加工前也应考虑到鸭蛋的减菌计划中。

#### 1.3.2 温度

食品中的AGEs会随着缓慢氧化而不断产生, 并且形成速率受环境温度、时长等的影响。周边环境的温度越高, 贮藏的时间越长, 食物中AGEs的含量也会相应的增加<sup>[50]</sup>。

环境高温对硫化腐败也有促进作用, 水体的黑臭化现象多见于夏季, 冬季发生几率低。这是因为, 微生物的活动与温度呈现正相关关系, 体系温度越高则微生物的活动越活跃, 对有机物的分解速度就越快; 此外, 温度升高, 水体中的溶解氧含量降低, 呈现出明显的负相关。当温度高于20℃时, 遇到合适条件会快速黑臭化<sup>[40]</sup>。一般而言, 25~35℃温度范围是微生物分解速度最快。通过环境控制来降低环境温度, 可以有效抑制微生物的活动及增加水体的溶解氧的浓度。

环境温度对鲜蛋的储藏、蛋品加工环节均有重要意义。储藏时低温有助抑制微生物生长和呼吸作用, 保持鲜蛋新鲜度; 加工温度会影响食盐等成分的渗透速率、脂质氧化程度等, 关系到蛋感官品质和滋味风味等<sup>[51]</sup>。有研究报道目前有恒温控制软件PID来保证腌制环境的稳定恒定, 避免温度非线性、滞后性和时变性的随机跳变。为了缩短咸蛋制作周期, 加快腌制速度, 采取的高温腌制(45℃)产生的黑黄率也比常温腌制时要高, 这可能是较高的温

度通过提高微生物的生理活性来促进,甚至是放大了微生物对致黑的驱动效果。在食盐存在的盐胁迫条件下,水腌也使腌制液形成了上中下不同氧含量的体系,这种缺氧复合上温度升高的条件,对浸泡在其中的鸭蛋表面的微生物生长有何影响?优势菌的种类与含量是否变化?优势菌具有哪些特点,有何功能?这些问题都需借助高通量测序手段来深入研究予以解答。

### 1.3.3 氧气

蔬菜罐头若灭菌不完全,在密封状态下也会发生硫化致黑。真空包装的熟制咸蛋,开袋前储藏一段时间,隔绝氧的条件下可形成硫化的黑圈,剥开蛋壳、分离蛋白和蛋黄后放置一段时间,黑圈会逐渐褪色、甚至消失。皮蛋的棕黑色泽也会在蛋体剖开后氧化而逐渐褪色。还有发黑的水体若通过曝气装置将空气或氧气注入到水体的底部的方式,增强体系内水和氧气的循环流动,使体系内溶解氧含量升高,缺氧状态被打破<sup>[52]</sup>,可以很大程度促进好氧微生物的活跃度,减轻致黑污染物生成,此法见效快、成本低。

在盐水浸泡腌制咸蛋或咸蛋黄时,若使用循环水腌制,即可起到腌制液中氧容量升高的目的,也有均衡腌制液中上中下盐分浓度的效果,或许可作为减少蛋黄黑化的方法之一;通过酸、碱、蛋白酶或酒精等其他溶液处理鸭蛋的外壳,改变鸭蛋的通透性,可能促进腌制过程中蛋内外空气的交换来缩短咸蛋的成熟周期<sup>[26]</sup>。超声波、脉动压、超声波-脉动压联用等物理技术在缩短腌制时间的同时,也可通过空化作用促进蛋内外气体的交换,或许也可抑制黑化的形成或促进已黑化蛋黄褪色<sup>[26]</sup>。以上方法的具体效果和适宜参数有待进一步研究。

### 1.3.4 盐类

咸蛋和卤肉制品的加工都离不开食盐和盐类物质的添加,腌渍制品中加入食盐,不仅能够提高腌渍食品的咸鲜风味,降低食品体系水分活度,延长货架期,同时可促进美拉德反应的晚期糖化终末产物(黑色素)来增进色泽让人产生食欲,所以CML、MDA等美拉德反应的中间产物也将大量形成<sup>[50]</sup>。咸蛋高温快速腌制时,食盐快速渗入蛋内,使蛋黄脂质过度氧化而MDA升高,也是其美拉德反应进程促进、颜色加深的一种表现,所以通过比较蛋黄含盐率和MDA,也可表征和预测其黑化反应。同时,通过筛选高渗透压、低盐低钠的物质来

替代食盐的添加,或许也是降低咸蛋含盐率、降低其升温快速腌制时颜色黑化的一种解决途径。

## 2 软化现象研究进展

### 2.1 咸蛋黄软化现象

鸭蛋在食盐的腌制下,蛋黄适度氧化会形成松沙质地以及独特的风味,而过度氧化的咸蛋蛋黄其外观和风味会发生劣变,质地变软、出现浑浊、油滴消失以及沙质感减少等,导致蛋黄的品质下降,这种现象被称为泥化,如图4所示。

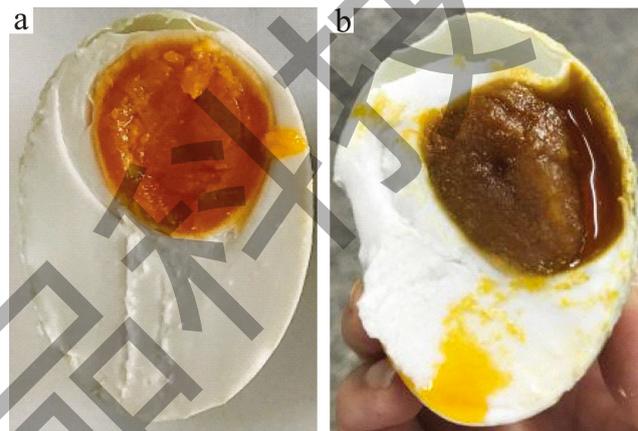


图4 正常咸蛋与软化咸蛋

Fig.4 The pictures of softened salted egg yolk and non-blackening salted egg yolk

注:(a)为正常咸蛋;(b)为软化咸蛋。

在天然条件下的蛋黄是由不溶性蛋黄颗粒和连续水相的蛋黄浆质构成,粒径介于0.3~2 μm之间<sup>[53]</sup>,蛋白质和脂蛋白共同组成了蛋黄颗粒与浆质。LDL是以粒径为17~60 nm的胶体颗粒分散在卵黄浆质。脂蛋白中74%的脂质为中性脂质,26%为磷脂,其中磷脂对高温等环境条件敏感,易氧化,Zhao等<sup>[54]</sup>发现在煎炸温度(160 °C)下磷脂会更易氧化,李培<sup>[55]</sup>也发现在110 °C下大豆油中的磷脂会快速氧化。蛋白质和脂质的适度氧化是咸蛋成熟,形成独特风味和口感的关键,但过度的氧化则会导致咸蛋黄软化,失去其原有的特性。因此,蛋白质和脂质的变化是蛋黄发生质变的重要因素,控制蛋黄中蛋白质和脂质的氧化是抑制咸蛋黄软化现象的关键。

### 2.2 咸蛋黄软化的原因

蛋白质和脂质是蛋黄重要组成成分之一,蛋黄乳化性、起泡性、胶凝性等功能特性与蛋白质密切

相关,脂质的变化和迁移则对蛋黄凝胶性质和风味有重要影响,蛋白质和脂质对蛋黄软化的机理如图5所示。

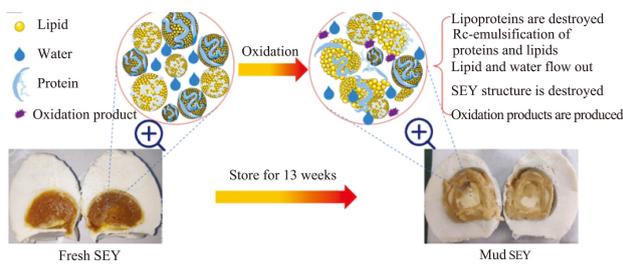


图5 咸蛋黄品质劣化机理图

Fig.5 Mechanism diagram of quality deterioration of salted egg yolk

蛋白质氧化造成的空间构象变化与咸蛋黄的软化劣变有很大联系。Xue等<sup>[56]</sup>发现咸蛋储存时蛋黄蛋白质氧化降解产生氨、碱和胺物质<sup>[57]</sup>的同时二硫键、 $\beta$ -折叠被破坏,蛋白质结构崩溃,导致蛋黄硬度降低、粘附性增加,蛋黄软化。蛋白质被氧化后其有序的二级结构变为无规卷曲, $\beta$ -折叠等二级结构被破坏会影响蛋白质构象稳定性,蛋白质的氧化形成的自由基(如羰基及其衍生物)攻击蛋白质表面的氨基酸,破坏蛋白质的氢键和范德华力,氨基酸残基被自由基进一步攻击,疏水侧链暴露增加了表面疏水性<sup>[58,59]</sup>,蛋白质空间结构改变,稳定性降低<sup>[60]</sup>。蛋白质表面疏水性太高会导致蛋白质与水分子的结合能力降低,蛋白质与水相互作用被削弱促进了疏水聚集,加剧了蛋白质结构的失稳。Jia等<sup>[61]</sup>对猪肉的研究和Liu等<sup>[59]</sup>对鲤鱼肉的研究也证明了蛋白质氧化对空间构象的破坏。因此可以看出,咸蛋黄中蛋白质氧化会影响咸蛋内部空间结构的稳定,是造成蛋黄软化的重要因素。

蛋黄中的脂质主要有甘油三酯、磷脂和胆固醇等<sup>[62]</sup>,腌制时盐的渗透会破坏蛋黄中的低密度脂蛋白,导致油脂被氧化降解,这一过程会产生如醛、酮、脂和酸等挥发性风味物质,有利于咸蛋黄风味的发展。但过度氧化酸败会影响蛋黄的品质。蛋黄中的游离脂肪酸会被氧化为酸、醇、酮、醛、呋喃和碳氢化合物等氧化产物<sup>[63]</sup>,影响咸蛋黄的结构和性能,降低出油率,同时脂质过度氧化会影响蛋白质的稳定性进而导致咸蛋黄结构破坏,蛋白质-脂质会重新乳化形成新的聚集体,将脂类掩入聚集体中,导致咸蛋黄脱油<sup>[64]</sup>。Xue等<sup>[9]</sup>发现咸蛋储存时,饱和甘油三酯被氧化为不饱和甘油三酯,导致咸蛋黄变软。Liu等<sup>[65]</sup>和周明珠等<sup>[66]</sup>的研究也表明了脂质氧

化会导致品质的劣变。

Sun等<sup>[67]</sup>的研究发现,蛋黄高密度脂蛋白(HDL)溶液在适量AAPH的氧化下溶液中颗粒尺寸增大,电位下降不显著,此时蛋白质和脂质结合更紧密,蛋黄出油性好,未出现软化现象;当AAPH浓度过高时,HDL溶液被过度氧化,溶液中的颗粒尺寸反而下降,电位也显著降低,此时蛋黄内部结构松散,水分流失,出油性下降,蛋黄软化。由此可知,蛋黄在被过度氧化后其粒径和电位均显著低于原来的水平,蛋白质和脂质较为分散,内部结构变得更为松散,再加上水分的流失造成蛋黄软化,咸蛋黄品质下降。

在食品中到底是蛋白质氧化在前还是脂质氧化在前,这一点还备受争议。在蛋类体系,尤其是蛋黄中,脂质和蛋白质氧化之间相互作用普遍存在<sup>[68]</sup>,有研究发现随着咸蛋黄贮藏期延长,其脂质氧化产生的初级氧化物和次级氧化物不仅会产生异味也会破坏原有的结构,促进蛋白质和脂质重新乳化,从而促进咸蛋黄的泥化<sup>[9]</sup>。

## 2.3 加工工艺对咸蛋黄软化的影响及控制措施研究

### 2.3.1 加工工艺对咸蛋黄软化的影响

蛋黄是纯天然的乳液体系,其乳化状态极稳定<sup>[69]</sup>,蛋黄的功能特性会受加工方式的影响,优化或劣化。100~500 MPa的压力、一定温度的热处理和干燥处理会造成蛋黄浆质和蛋黄颗粒的乳化性衰减;磷酸化和酰基化改性蛋黄蛋白质,可使蛋白质溶解特性、乳化特性和凝胶特性显著提升。超声预处理结合蛋白酶酶解后制作的蛋黄粉,速溶性和乳化稳定度具有提升,这一有利改变主要是超声波处理能促进蛋黄粉形成可溶性的蛋白质小聚集体,加上枯草杆菌蛋白酶能将蛋黄蛋白质水解物分子量更小,这能使蛋黄粉的颗粒粒径更小、疏水性减弱,从而使蛋黄粉溶解更充分、更快速<sup>[70]</sup>。

咸蛋在较高温度下加工时蛋黄质地变稀软泥化,粗糙砂质感消失,其实质是蛋黄的乳化性能变化<sup>[4]</sup>。基于“结构决定功能性质”的理论,需要深入研究咸蛋黄泥化劣变的物质基础和形成途径,通过研究对该品质劣化的影响因素来寻求抑制咸蛋黄泥化的措施。

### 2.3.2 控制措施

蛋黄中蛋白质很容易在其加工、储藏、运输等

过程中被氧化, 导使其品质和营养价值的下降, 更有甚者会威胁消费者的健康, 因此抑制蛋黄蛋白质氧化可提高蛋制品质量、延长产品保质期。目前国内外主要采用冷藏法、化学法、液浸法、气调法、涂膜法等来贮藏鲜蛋进行保鲜抑制其氧化, 其中冷藏法是运用最为广泛的贮藏方法, 主要是通过低温降低蛋品中本身含有的蛋白酶和脂肪酶的活性以及抑制微生物的生长和繁殖, 延缓蛋白质和脂肪的分解与变质, 达到保鲜的目的, 这在肉类及蛋品保鲜中都十分常见<sup>[71]</sup>。而加工好的咸蛋则主要通过真空包装等方法阻止其与空气接触, 从而达到预防产品氧化、抑制微生物生长繁殖的目的。

除了从控制温度和减少与氧气的接触以外, 还可以考虑添加天然动植物来源的抗氧化剂来有效控制加工贮藏过程中的蛋白质和脂质发生氧化, 这方面常见应用是在腌肉的保色和鱼肉凝胶保水方面, 应用在蛋品腌制方面的研究极少。例如果多酚对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基 DPPH·、羟自由基·OH、超氧阴离子自由基 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 具有较好的清除能力<sup>[72]</sup>; 将虾青素应用于蛋鸡饲料中, 蛋黄颜色显著加深、蛋黄中丙二醛含量显著降低, 可提高蛋黄的抗氧化性能<sup>[73]</sup>。参考以上研究, 可以尝试在咸蛋加工过程中适当添加天然抗氧化剂达到控制加工过程中咸蛋黄氧化的目的。

### 3 结语

在咸蛋实际生产过程中, 如加工关键环节控制不当, 极易发生蛋黄劣化现象, 具体表现为蛋黄黑化变色或蛋黄稀软化, 严重影响咸蛋的感官品质和食用品质, 一方面使消费者对咸蛋产生不信任的消极印象, 一方面使企业蒙受经济损失, 对咸蛋加工产业影响极大。但目前对咸蛋黄黑化和泥化的现象的重视不足, 缺乏评判标准, 相应现象的形成机制与影响因素缺乏针对性的研究。鉴于此, 今后需从咸蛋黄品质劣化的蛋黄黑化和蛋黄泥化现象入手, 一方面针对蛋黄黑化和泥化的特征进行多方位表征, 另一方面从蛋壳表面微生物致黑作用和蛋黄脂蛋白氧化影响蛋黄乳化状态的角度分别解析蛋黄黑化和泥化的物质基础和形成途径, 研究减菌处理和使用抗氧化剂控制蛋黄品质劣化的方法, 以期对鸭蛋加工保障高品质原料和高品质加工提供理论依据和可行的调控方案。

### 参考文献

- [1] 田旭艳. 低盐发酵鳊鱼品质提升工艺及冻藏稳定性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [2] 刘会平. 减压技术加工再制蛋及其智能快速腌制设备应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
- [3] 梁艳文, 严文静, 赵见营, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>改性PVDC涂膜材料的制备及其对鸡蛋保鲜效果的研究[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(2): 22-28.
- [4] XU L, ZHAO Y, XU M, et al. Changes in aggregation behavior of raw and cooked salted egg yolks during pickling [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 68-77.
- [5] 卢昌丽, 熊香元, 龚慧可, 等. 不同季节新鲜鸭蛋表面污染细菌的多样性分析[J]. 食品科学, 2021, 42(18): 306-313.
- [6] 李秋雨, 刘红梅, 李彦, 等. 真空熟制咸鸭蛋“黑圈”产生的原因分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(9): 234-241, 215.
- [7] 孙静, 杜金平, 向俊, 等. 腌制前清洗消毒对咸蛋游离氨基酸的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 6160-6168.
- [8] 何美. 即食咸蛋的加工技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
- [9] XUE H, LIU H, ZHANG G, et al. Changes in physicochemical properties and lipid oxidation lead to the formation of mud on salted egg yolks during storage [J]. Food Chemistry, 2023, 409: 135341.
- [10] 孙静. 鸭蛋食盐腌制蛋黄劣化机理与控制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2022.
- [11] 李斌. 咸蛋黑圈控制关键技术[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [12] 李再新, 梁仁明, 郑姣, 等. 蛋黄中卵黄高磷蛋白的提取优化及其磷酸肽制备[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(3): 485-489.
- [13] 荣楠, 朱家亮, 王一舒, 等. 黑臭水体沉积物致黑臭关键指标控制阈值研究[C]// 2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷). 2020: 672-678.
- [14] CAO J, SUN Q, ZHAO D, et al. A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121511.
- [15] YU Y B, HUANG Y. Review of reason and mechanism of black and stink in urban rivers [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 23(suppl. 2): 113-114.
- [16] DING Q, TANG L H, XIE D. Forming mechanism of black-odor of a campuslake [J]. Industrial Water and Wastewater, 2012, 43(3): 28-30.
- [17] LUO J D, FANG B R. Research on black-odor issue of Huangpu River [J]. Shanghai Environmental Sciences, 1983, 2(5): 6-8.
- [18] YING T L, ZHANG G Y, WU R R. The mechanism of

- blackening and stink and effects of resuspended sediments on Suzhou Creek water body [J]. Shanghai Environmental Sciences, 1997, 16(1): 23-26.
- [19] LU X, FENG Z Y, SHANG J G, et al. Black water bloom induced by different types of organic matters and forming mechanisms of major odorous compounds [J]. Environmental Science, 2012, 33(9): 3152-3159.
- [20] BAO Z, KANG D, LI C, et al. Effect of salting on the water migration, physicochemical and textural characteristics, and microstructure of quail eggs [J]. Lwt, 2020, 132: 109847.
- [21] WANG R, MA Y, MA Z, et al. Changes in gelation, aggregation and intermolecular forces in frozen-thawed egg yolks during freezing [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 105947.
- [22] NADERIN. Development of a fractionation process for the preparation of a folate-enriched protein extract from hen egg yolks [D]. Université Laval, 2015.
- [23] 刘西海.金属离子对蛋清蛋白质结构的影响研究[J].中国家禽,2012,34(1):27-31.
- [24] RIGANE E, DUTOIT R, MATTHIJS S, et al. Characterization of putative virulence factors of *Pseudomonas aeruginosa* strain RBS isolated from a saltern, Tunisia: effect of metal ion cofactors on the structure and the activity of LasB [J]. BioMed Research International, 2020, 2020.
- [25] 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, 2002, 37(6): 589-601.
- [26] 李树青,黄鹏,王庆玉.皮蛋加工贮存过程中蛋黄颜色变化机理研究[J].食品科学,1992,2:18-22.
- [27] 涂勇刚.皮蛋品质形成机制与质量控制.江西省,江西农业大学,2018-12-01[Z].项目立项编号:31101321.
- [28] 邹乾.减压法腌制皮蛋及其后熟过程中品质变化研究[D].天津:天津科技大学,2018.
- [29] 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.
- [30] 谭继恩,姚瑶,吴娜,等.温度对碱作用下卵白蛋白-葡萄糖体系色泽、理化特性及抗氧化活性的影响[J].食品科学,2022,43(24):33-41.
- [31] 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.
- [32] WIJEWICKREME A N, KITTS D D, DURANCE T D. Reaction conditions influence the elementary composition and metal chelating affinity of nondialyzable model Maillard reaction products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(12): 4577-4583.
- [33] RURIÁN-HENARES J A, MORALES F J. Antimicrobial activity of melanoidins against *Escherichia coli* is mediated by a membrane-damage mechanism [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(7): 2357-2362.
- [34] 梁庆祥,史琦云.皮蛋加工过程中的分期及色泽研究[J].甘肃农业大学学报,1992,2:171-176.
- [35] XUE H, HAN T F, XU M S, et al. Processing technology, principle, and nutritional characteristics of preserved eggs: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 128: 265-277.
- [36] SHARMA C, GUPTA V, NEELAM D, et al. Spore forming bacteria responsible for food spoilage: A review [J]. Asian Journal of Dairy and Food Research, 2021, 40(2): 197-205.
- [37] 马长利,姚玉涛,蔡群英,等.致黑脱硫肠状菌生物学特性的实验研究[J].中国卫生检验杂志,2005,5:579-580.
- [38] PIMPALSE M, GAMIT H A, AMARESAN N. Isolation and characterization of genus *Desulfotomaculum* [J]. Practical Handbook on Agricultural Microbiology, 2022, 8: 71-75.
- [39] WATANABE M, KOJIMA H, FUKUI M. Review of *Desulfotomaculum* species and proposal of the genera *Desulfallas* gen. nov., *Desulfofundulus* gen. nov., *Desulfofarcimen* gen. nov. and *Desulfohalotomaculum* gen. nov [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2018, 68(9): 2891-2899.
- [40] LAZARO T R. Uubanhydrogymichigan: ann arbor scimce publishers [J]. Water Environ, 1979, 50(11): 25-29.
- [41] 张伯涵.南宁市黑臭水体形成机制的研究[D].南宁:广西大学,2019.
- [42] 蒲云辉,唐嘉陵,徐青,等.我国黑臭水体的形成机制与治理策略研究[J].广州化工,2020,48(24):128-130.
- [43] 孙静,杜金平,卢立志,等.鸭蛋菌落数及洁蛋加工[J].食品安全导刊,2018,31:28-29.
- [44] 张颖.强弱酸性氧化电位水消毒鸡蛋的效果和对鸡蛋保质期影响[J].当代畜牧,2017,29:58-59.
- [45] 杨素芳.鸡蛋高效清洗消毒剂配方与洗蛋工艺条件研究[D].长沙:湖南农业大学,2008.
- [46] 邵子航,李兴民.气调包装、清洗涂膜及紫外杀菌处理对鸡蛋品质影响的比较分析[J].食品科技,2019,44(1):73-79.
- [47] 李新华,李艳丽,岳金城.含氯消毒剂对鸭蛋壳消毒效果的研究[J].中国禽业导刊,2006,20:39.
- [48] 董辉,王莎莎.种蛋孵化前的准备工作[J].吉林畜牧兽医,2020,41(12):54,56.
- [49] VLČKOVÁ J, TŮMOVÁ E, KETTA M, et al. Effect of housing system and age of laying hens on eggshell quality, microbial contamination, and penetration of microorganisms into eggs [J]. Czech Journal of Animal Science, 2018, 63(2): 51-60.
- [50] 李婷,廖梓康,李珍,等.冻融及加热过程鲢鱼鱼糜制品中晚期糖化终末产物的形成机制[J].食品科学,2023,

- 44(2):45-53..
- [51] QUAN T H, BENJAKUL S. Duck egg albumen: physicochemical and functional properties as affected by storage and processing [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(3): 1104-1115.
- [52] FOLADORI P, RUABEN J, ORTIGARA A R. Recirculation or artificial aeration in vertical flow constructed wetlands: a comparative study for treating high load wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(12): 398-405.
- [53] LACA A, PAREDES B, RENDUELES M, et al. Egg yolk granules: Separation, characteristics and applications in food industry [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(1): 1-5.
- [54] ZHAO Z, WAN P, LIU J, et al. Monitoring of the oxidation process of egg yolk phospholipids at frying temperature by nuclear magnetic resonance [J]. *Food Bioscience*, 2023, 51: 102303.
- [55] 李培. 基于可印刷碳基介孔芯片快速实时检测磷脂氧化[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- [56] XUE H, LIU H, ZHANG G, et al. Formation mechanism of salted egg yolk mudding during storage: Protein oxidation, gel structure, and conformation [J]. *Food Chemistry*, 2023, 413(1): 135632.
- [57] ZHOU P, CHU Y, LV Y, et al. Quality of frozen mackerel during storage as processed by different freezing methods [J]. *International Journal of Food Properties*, 2022, 25(1): 593-607.
- [58] CHEN X, ZHOU R, XU X, et al. Structural modification by high-pressure homogenization for improved functional properties of freeze-dried myofibrillar proteins powder [J]. *Food Research International*, 2017, 100: 193-200.
- [59] LIU Q, CHEN Q, KONG B, et al. The influence of superchilling and cryoprotectants on protein oxidation and structural changes in the myofibrillar proteins of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 603-611.
- [60] JIA N, LIN S W, WANG L T, et al. Effects of changes in sulfhydryl content and surface hydrophobicity of myofibrillar protein induced by gallic acid on its gel properties [J]. *ShipinKexue/Food Science*, 2020, 41(22): 1-7.
- [61] JIA N, WANG L, SHAO J, et al. Changes in the structural and gel properties of pork myofibrillar protein induced by catechin modification [J]. *Meat Science*, 2017, 127: 45-50.
- [62] SU Y, CHEN Z, LI J, et al. Characterization of salted egg yolk flavoring prepared by enzyme hydrolysis and microwave irradiation [J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 127913.
- [63] CHENG W, SØRENSEN K M, ENGELSEN S B, et al. Lipid oxidation degree of pork meat during frozen storage investigated by near-infrared hyperspectral imaging: Effect of ice crystal growth and distribution [J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 263: 311-319.
- [64] REN L, MA J, XU W, et al. Stability of low density lipoprotein particles affect the formation of off-flavor in thermal egg yolk [J]. *Food Research International*, 2022, 154: 111029.
- [65] LIU Y, YANG Y, LI B, et al. Effects of lipids with different oxidation levels on protein degradation and biogenic amines formation in Sichuan-style sausages [J]. *LWT*, 2022, 161: 113344.
- [66] 周明珠, 乔宇, 汪超, 等. 不同处理方式对鲷鱼保鲜效果的比较 [J]. *食品工业*, 2021, 42(10): 159-164.
- [67] SUN J, ZENG Q, YANG X, et al. Effects of peroxy radicals on the structural characteristics and fatty acid composition of high-density lipoprotein from duck egg yolk [J]. *Foods*, 2022, 11(11): 1634.
- [68] ESTÉVEZ M, KYLLI P, PUOLANNE E, et al. Oxidation of skeletal muscle myofibrillar proteins in oil-in-water emulsions: interaction with lipids and effect of selected phenolic compounds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(22): 10933-10940.
- [69] LI Z, WANG Y, LUO Y. High internal phase Pickering emulsions stabilized by egg yolk low density lipoprotein for delivery of curcumin [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 211: 112334.
- [70] 谢云霄. 高强度超声处理对蛋黄特性的影响机理研究[D]. 成都: 成都大学, 2020.
- [71] 吴明, 黄晓红, 杨勇, 等. 肉类低温保鲜技术研究进展 [J]. *肉类研究*, 2021, 35(5): 60-69.
- [72] 马金爽, 韦少睁, 王潇哲, 等. 蛋黄果多酚的提取工艺及其抗氧化活性 [J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(13): 137-144.
- [73] 朱思琪, 马宇飞, 范旭阳, 等. 虾青素复合剂对蛋鸡生产性能、蛋品质及蛋黄虾青素含量的影响 [J]. *饲料研究*, 2022, 45(6): 46-50.