

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.02.005

# 基于低场核磁共振技术的咸鸭蛋腌制过程水分及质构特性变化

Study on changes of gel moisture characteristic and texture properties of duck eggs during salting period by low-field nuclear magnetic resonance

龙 门<sup>1,2</sup>      张文豪<sup>1,2</sup>      郑素玲<sup>1,2</sup>      齐安琪<sup>1,2</sup>      詹 歌<sup>1,2</sup>

LONG Men<sup>1,2</sup>    ZHANG Wen-hao<sup>1,2</sup>    ZHENG Su-ling<sup>1,2</sup>    QI An-qi<sup>1,2</sup>    ZHAN Ge<sup>1,2</sup>

(1. 滁州学院生物与食品工程学院, 安徽 滁州 239000; 2. 滁州市食品加工研究院, 安徽 滁州 239000)

(1. College of Biological and Food Engineering, Chuzhou College, Chuzhou, Anhui 239000, China;

2. Chuzhou Food Processing Institute, Chuzhou, Anhui 239000, China)

**摘要:**运用低场核磁技术测定腌制过程中蛋清和蛋黄中水分的横向弛豫时间( $T_2$ )和信号强度,并表征蛋清和蛋黄中水分的迁移过程,同时结合蛋清和蛋黄的含水率、含盐量和质构特性分析了盐离子对咸鸭蛋品质的影响。结果显示:在腌制过程中,蛋清和蛋黄中的水分不断向外迁移,水分含量显著降低( $P < 0.05$ ),蛋清中水分的  $T_2$  显著增加( $P < 0.05$ ),表明蛋清中不同类型水分受到的束缚力降低,水分的自由度增大,其中  $T_{22}$  相对降低,  $T_{23}$  相对增加,质构指标(硬度、弹性、内聚性和咀嚼性)显著降低( $P < 0.05$ ),持水力前期显著降低( $P < 0.05$ ),后期略有增加;随着鸭蛋内盐分含量的显著增加( $P < 0.05$ ),蛋黄中不同类型的水分的  $T_2$  显著降低( $P < 0.05$ ),蛋黄中的成分结合的更加紧密,硬度、内聚性和咀嚼性显著增加( $P < 0.05$ ),而弹性却显著降低( $P < 0.05$ )。应用低场核磁共振技术对咸鸭蛋状态及水分含量的测定可以作为预测咸鸭蛋成熟度和品质的参考指标。

**关键词:**咸鸭蛋;蛋清;蛋黄;低场核磁共振;水分;质构特性

**Abstract:** In order to explore the effects of salt ions on gel texture properties and moisture characteristic of duck eggs, low field nuclear magnetic resonance (Low-field NMR) was integrated to analyze the changes of the moisture status. Water relaxation time

( $T_2$ ), proton density and relaxation area ( $A_2$ ) were explored by magnetic resonance spectroscopy (MRS), and water distribution was visualized by MRI. Meanwhile, the differences in traditional characteristic indices of gels such as texture properties (hardness, springiness, cohesiveness and chewiness) were also investigated. The results showed that the relative proportions of free water increased, and the relative proportions of immobilized water and bound water decreased.  $T_2$  transverse relaxation time of yolk decreased significantly ( $P < 0.05$ ), and the water of yolk was bound stronger and its degree of freedom decreased. According to the data of texture analyzer, the hardness, springiness, cohesiveness and chewiness of the album gel decreased significantly ( $P < 0.05$ ) and water holding capacity decreased significantly ( $P < 0.05$ ) at first and increased slightly at last. The hardness, cohesiveness and chewiness of yolk increased significantly ( $P < 0.05$ ), while the springiness decreased significantly ( $P < 0.05$ ). This study provides a theoretical reference for the application of Low-field NMR to analyze the correlation between gel strength and moisture characteristic of duck eggs during salting period.

**Keywords:** salted duck egg; albumin; yolk; low-field NMR; moisture; texture properties

咸鸭蛋是中国传统蛋制品,其蛋黄沙糯的质地和咸香的风味深受消费者喜爱,除直接食用外,也被广泛用于中国传统食品——月饼、粽子等中<sup>[1]</sup>。质构特性和盐含量是咸鸭蛋成熟的重要品质特性,目前研究主要集中在腌制工艺对其凝胶强度、持水性和盐含量等指标的影响<sup>[2]</sup>;同时不同的腌制环境(温度、湿度)对咸鸭蛋成熟期有显著的影响,而凝胶强度、持水性和盐含量等指标的测定都需要对咸蛋进行破坏性检测,检测周期长,且造成原料损耗。低场核磁共振技术(low-field nuclear magnetic

**基金项目:**滁州学院食品酶法加工科技创新团队(编号:00001702);滁州市科技计划项目(编号:2018ZN019);安徽省教育厅重大项目(编号:KJ2016SD43)

**作者简介:**龙门,女,滁州学院讲师,博士。

**通信作者:**詹歌(1985—),男,滁州学院讲师,博士。

E-mail: zhangezxy@163.com

**收稿日期:**2018-10-09

resonance, LF-NMR) 可通过测定水分子的弛豫特性  $T_2$ 、与食品组分的结合状态判断食品中自由水、结合水、不易流动水的迁移<sup>[3-4]</sup>, 同时可获得氢离子密度图像, 分析食品中不同水分的分布状况<sup>[5-6]</sup>。目前, LF-NMR 技术已被广泛应用于肉制品、果蔬、面制品等食品领域。秦影等<sup>[7]</sup>在对大黄鱼鱼糜的研究中发现, 水分状态及含量与质构指标和保水率之间存在相关性, 盐离子对鱼糜凝胶的强度、显微结构和水分分布都有影响<sup>[8]</sup>; 徐雷等<sup>[9]</sup>研究表明鸡蛋的气室高度、蛋黄指数等与弛豫参数之间存在相关性, 可利用弛豫参数预测鸡蛋的货架期, 也有学者<sup>[10]</sup>发现白煮蛋表观品质的变化与蛋清和蛋黄中水分分布的变化相关。咸蛋在腌制过程中蛋清和蛋黄的质构特性可能受到盐离子的影响, 同时又与其水分状态及含量变化相关。

目前关于结合 LF-NMR 技术研究腌制食品在加工过程中水分分布及品质变化规律的报道甚少。基于此, 本研究拟利用该技术深入分析咸鸭蛋在腌制过程中水分分布变化规律及品质的变化, 以期应用低场核磁技术预测咸鸭蛋成熟度和品质, 以拓展此技术在腌制类食品品质评价中的应用。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

氯化钠、硝酸银: 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司;

硝酸、乙醇、硫酸铁铵、硫氰酸钾、亚铁氰化钾、乙酸锌: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

冰乙酸: 分析纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂;

食盐: 食品级, 市售;

新鲜鸭蛋: 滁州市白云超市。

### 1.2 仪器与设备

物性测试仪: TA-XTplus 型, 英国 Stasle Micro System 公司;

恒温加热磁力搅拌器: Cy-2 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

快速水分测定仪: M2-08 型, 杭州科博仪器有限公司;

电子天平: JA5003J 型, 上海越平科学仪器有限公司;

电子分析天平: FA2204B 型, 上海越平科学仪器有限公司;

低场核磁: MeSONMRI3-060V-I 型, 苏州(上海)纽迈电子科技有限公司;

料理机: C010-7067 型, 九阳股份有限公司;

多功能电磁炉: C21-ST2125 型, 广东美的生活电器制造有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 咸鸭蛋腌制工艺 按质量比为 5:4 将洗净晾干

的鸭蛋放入 20% 的食盐腌制液中, 最上层压以适量重物以保证所有鸭蛋都浸没在腌制液中, 在  $(20 \pm 5)$  °C 下进行腌制, 每隔 3 d 翻动原料蛋 1 次。每隔 5 d 随机选取一定数量的咸鸭蛋, 将咸鸭蛋用温开水洗净后, 放于沸水的蒸笼上蒸 20 min, 测定各项理化指标。

1.3.2 水分测定 按 GB 5009.3—2016 的直接干燥法执行。

1.3.3 NaCl 测定 按 GB 5009.44—2016 的间接沉淀滴定法执行。

1.3.4 低场核磁共振分析方法 根据 Aursand 等<sup>[11]</sup>的方法略作修改: 分别取一定质量( $m$ )的蛋清凝胶或蛋黄凝胶放入直径 60 mm 的玻璃试管中, 将样品管置于 NMR 探头中(保持温度 32 °C), 使用 CPMG 序列测试横向弛豫时间  $T_2$ , 测试条件: 接收机带宽 100 kHz, 采样起始点控制参数 0.200 ms, 重复采样时间间隔 2 500.000 ms, 模拟增益 10.0 db, 90°和 180°脉宽分别为 16, 31  $\mu$ s, 采样点数 469 804, 数字增益 2, 数据半径 1, 累加扫描次数 8, 回波个数 18 000。试验取 4 份平行, 每份平行测 3 次。然后对其进行反演, 得到  $T_2$  谱图, 对峰面积进行累积分, 得到峰面积  $A$ 。

1.3.5 低场核磁成像分析方法 根据刘斯琪<sup>[12]</sup>的方法略微修改: 将咸鸭蛋洗净后置于 NMR 探头中(保持温度 32 °C), 采用多层自旋回波序列(Multi-Slice Echo, MSE)进行质子加权成像, Y 轴为选层梯度, X 轴为相位梯度, Z 轴为读出梯度, 90°和 180°软脉冲均为 20.000 ms, 重复采样时间为 500.000 ms, 半回波时间为 20.000 ms, 选层梯度脉冲(90°)对应的补偿梯度为 1.4%, 选层梯度脉冲(180°)对应的补偿梯度脉冲为 6.6%。

1.3.6 质构分析方法 将冷却到室温的蛋清或者蛋黄切成近似 20 mm×20 mm×20 mm 的正方体, 采用物性测试仪测定其质构参数。使用型号为 P/36R 探头对样品进行连续两次 50% 的挤压。测定条件: 测前速度 1 mm/s; 测试速度 4 mm/s; 测后速度 4 mm/s; 压缩程度 50%; 停留时间 5 s; 数据采集速率 400 pps; 触发值 0.196 N。

1.3.7 持水力测定 参考 Kocher 等<sup>[13]</sup>的方法并略有修改, 取 3 g 冷却到室温蛋清凝胶样品加入离心管中, 12 000 r/min 离心 15 min, 去除离心出的水分, 称量凝胶质量。按式(1)计算持水性:

$$WCH = (m_1 - m_0) \div (m_2 - m_0) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

WCH——凝胶持水力, %;

$m_1$ ——离心后凝胶质量, g;

$m_0$ ——离心管质量, g;

$m_2$ ——离心前凝胶质量, g。

### 1.4 数据统计处理

所有数据利用 Microsoft Excel 进行统计处理, 采用

Origin 9.0 进行作图分析。不同平均值之间用 SAS 8.2 (SAS Institute Inc, Cary, North Carolina, USA) 统计软件的 GLM 程序 (General Linear Model procedure) 中的邓肯氏多重比较法 (Duncan's Multiple Range Test) 进行差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 咸鸭蛋腌制过程中盐分和水分的变化

由图 1 可知,腌制过程中,蛋清与蛋黄中水分含量显著降低 ( $P < 0.05$ ),而盐分含量显著上升 ( $P < 0.05$ ),在腌制后期变化逐渐趋于平缓。腌制过程中,水分和盐离子从蛋壳上的空隙迁出和迁入,蛋黄中水分的降低程度大于蛋清,而盐分含量的升高程度小于蛋清,可能是由于:① 蛋清和蛋黄中水分含量的差异导致渗透压不同,物质迁移的速率不同;② 物质迁移过程中遇到的阻力不同,对迁移速率的影响不同,蛋黄的密度相比于蛋清更高,内部的脂肪等物质对盐分的阻滞力度更大<sup>[14-15]</sup>;③ 蛋清和蛋黄中不同的蛋白质种类,与水分的结合程度不同,也会对水分的迁移有所影响<sup>[16-17]</sup>。

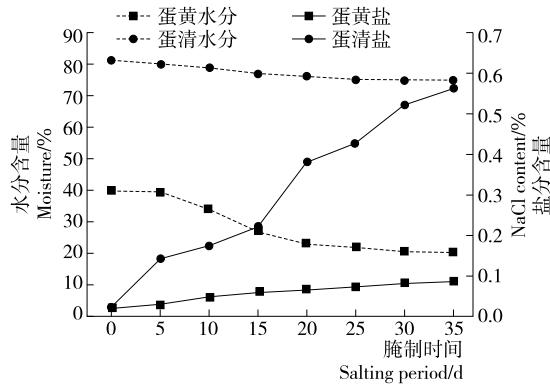


图 1 不同腌制时期咸鸭蛋蛋黄、蛋白水分和盐分变化

Figure 1 Moisture and salt content of albumin and yolk gel during salting period

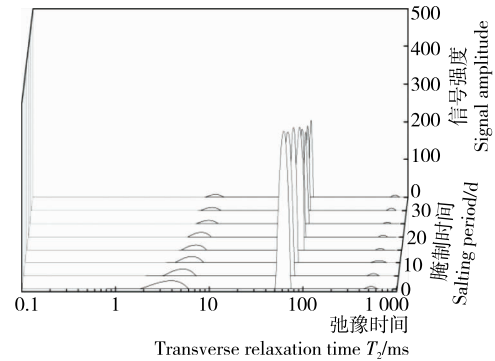
### 2.2 腌制过程中蛋清和蛋黄水分分布及迁移的变化

蛋清凝胶的反演图谱中共有 3 个峰,分别为  $T_{21}$  (0.1~10.0 ms)、 $T_{22}$  (10~100 ms) 和  $T_{23}$  (100~1000 ms),而蛋黄的反演图谱有 4 个峰,各自是  $T_{21}$  (0.1~2.0 ms)、 $T_{22a}$  (8~30 ms)、 $T_{22b}$  (40~150 ms) 和  $T_{23}$  (150~500 ms);蛋清和蛋黄中弛豫时间为  $T_{21}$  的为结合水, $T_{22}$ 、 $T_{22a}$  和  $T_{22b}$  的为不易流动水, $T_{23}$  的为自由水。 $T_2$  弛豫曲线的积分面积正比于氢质子的含量,即水分含量,而不同积分面积占总积分面积的百分比可表示不同状态水占总水分的相对比例<sup>[18-21]</sup>。

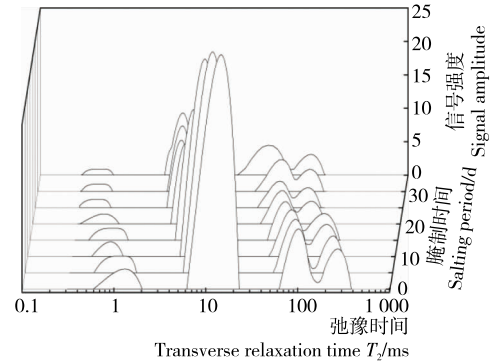
如图 2(a)所示,腌制过程中,蛋清凝胶的弛豫曲线向右偏移,在腌制后期曲线的变化趋于稳定,表明蛋清凝胶

中水分受到的束缚力减弱;图 3(a)反映了 3 种状态水的相对比例变化情况,其中结合水和不易流动水的相对比例在下降,而自由水的相对比例在上升;蛋清凝胶对水分束缚力减弱的原因可能是凝胶结构中孔径变大<sup>[22]</sup>,同时,蛋白质与水分的结合作用被削弱<sup>[23-24]</sup>。因为腌制过程中,渗入蛋清中带电的钠离子和氯离子,一方面会屏蔽蛋白质上的电荷,降低蛋白质间的斥力,蛋白质易于相互靠近<sup>[17,25]</sup>;另一方面会影响维持蛋白质结构的二硫键、氢键和疏水键等次级键,并使得蛋白质内部的疏水键暴露,在疏水相互作用和分子间二硫键作用下,靠近的蛋白质会相互聚集<sup>[24]</sup>;在热诱导凝胶的形成过程中,蛋白质之间过早的靠近和聚集,更易于形成无规卷曲结构,造成凝胶结构中孔径较大,凝胶对不易流动水分的束缚力降低,滞留的水分易于转变为自由水<sup>[17]</sup>;同时,疏水键的暴露也会减弱蛋白质与水分的结合作用,而盐离子会破坏蛋白质的亲水基团与水分子之间的氢键等作用力,结合水与凝胶结构的结合度降低,水分的自由度增加<sup>[23]</sup>。

由图 2(b)可知,腌制过程中蛋黄的弛豫曲线向左偏移,表明蛋黄中水分受到的束缚力增强,由图 3(b)可得结合水的相对含量增加,而自由水的相对含量前期增加后期降低。蛋黄中水分受到束缚力增强的原因可能是形成了脂蛋白-水-NaCl 复合物,使得水分结合更加紧密<sup>[26]</sup>。



(a) 蛋清



(b) 蛋黄

图 2 蛋清和蛋黄凝胶的水分弛豫时间  $T_2$

Figure 2 Water relaxation time ( $T_2$ ) of egg white and yolk

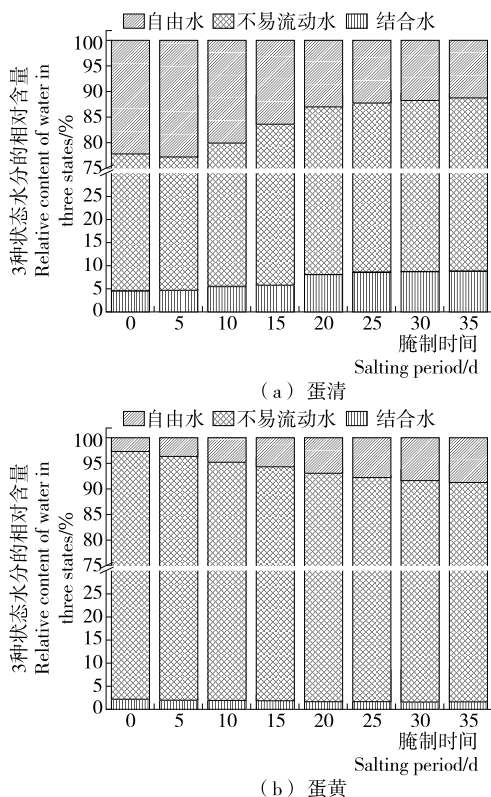


图 3 蛋清和蛋黄凝胶中 3 种状态水分的相对百分含量  
Figure 3 Relative content of three states of water in egg white and yolk

蛋黄由浆液和颗粒组成,随着盐离子的渗入,蛋黄颗粒中高密度脂蛋白(HDL)与卵黄高磷蛋白结合的磷酸钙桥中的钙离子被钠离子取代,破坏了蛋黄的颗粒结构。可溶性的卵黄高磷蛋白溶出到浆液中<sup>[12,27]</sup>,浆液中水分含量较高,在盐离子和脱水作用下黏度增加,其中的蛋白质聚集体相互结合,破坏乳化体系,导致腌制前期部分不易流动水转变为自由水,自由水的相对比例增加<sup>[12]</sup>,同时,在热诱导作用下聚集的蛋白质与水,形成了脂蛋白-水-NaCl 复合物,使得水分受到的束缚力增强<sup>[28]</sup>。

### 2.3 腌制过程咸鸭蛋核磁共振成像变化

图 4 为咸鸭蛋低场核磁共振成像图,亮度越高,氢质子的密度越高,水分含量越高<sup>[4,26]</sup>。由图 4 可知,未腌制时,蛋清中整体较亮,水分分布较均匀,相比于内层浓厚蛋白,外层稀薄蛋白中水分含量更高;而蛋黄中的亮度较暗,其中外层亮度较高,表明外层浆液水分含量更高;随着腌制时间的延长,蛋清中的亮度逐渐降低,亮区逐渐减少到只剩边缘,表明整体水分不断减少,而内层水分向外层迁移;蛋黄中的外层亮度不断降低,外层水分逐渐向蛋清迁移,而内部脂质中氢质子的亮区逐渐集中而亮度不断增加,表明在脱水和盐离子作用下,蛋黄中的脂蛋白颗粒在内部聚集并结合地更加紧密,在腌制后期,蛋清和蛋

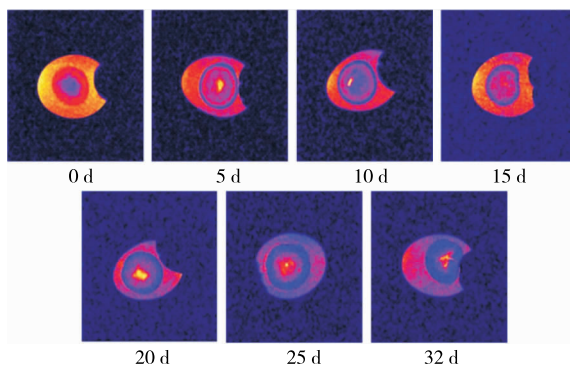


图 4 咸鸭蛋低场核磁共振成像图

Figure 4 Magnetic resonance image of duck egg during salting period

黄中亮度的变化逐渐趋于稳定,水分的变化也趋于稳定。

### 2.4 蛋清和蛋黄质构特性变化

由表 1 可知,在腌制过程中,蛋清凝胶的硬度、弹性、内聚性和咀嚼性都在显著降低( $P < 0.05$ ),后期逐渐稳定,而凝胶持水力前期显著降低( $P < 0.05$ ),后期略有升高;硬度、弹性、内聚性、咀嚼性和凝胶持水力的显著降低( $P < 0.05$ ),可能是蛋清凝胶中的孔径增大和交联度的降低<sup>[22-24]</sup>,而这可能与盐离子和热诱导作用有关,带电的盐离子会破坏蛋白质的次级键,影响蛋白质的极性基团与水分的结合,导致蛋白质的二级结构  $\beta$ -折叠的含量增加, $\alpha$ -螺旋和  $\beta$ -转角含量下降,同时,内部的疏水键暴露<sup>[19]</sup>,使相邻蛋白质更易聚集,形成较高分子量的蛋白质单体<sup>[29-30]</sup>,在热变性阶段高分子量的单体不能完全展开,热交联过程中更易于形成随机无序结构,导致形成的蛋清凝胶结构疏松,单体较大而分布不均匀,交联度低空洞大<sup>[31]</sup>,且随着盐离子含量增高,凝胶结构可能越疏松,而孔径可能越大,而后期凝胶持水力的增加可能与水分含量的显著降低有关( $P < 0.05$ )<sup>[32]</sup>。

如表 2 所示,在腌制过程中,咸蛋黄的硬度、内聚性和咀嚼性都在显著增加( $P < 0.05$ ),而弹性在降低,质构指标在后期逐渐稳定;硬度、内聚性和咀嚼性的增加,可能是盐离子和热诱导作用,使得蛋黄中成分的在疏水相互作用和二硫键等次级键的作用下结合的更加紧密<sup>[17,33]</sup>,其中,盐离子导致蛋黄颗粒中的脂蛋白结构改变,可溶性蛋白质脱离,而脱水作用导致浆液的黏度增加,蛋白质等成分因此相互靠近并结合形成聚集体<sup>[12,17]</sup>;热诱导作用导致水分子运动加剧,脂蛋白质聚集体因体积较大,发生变性后的疏水键和巯基暴露的也较多,在热诱导凝胶形成过程中,数量较多的疏水键和巯基结合形成紧密的脂蛋白-水-NaCl 复合物<sup>[26]</sup>,因此,硬度、内聚性和咀嚼性不断增加。而弹性的降低可能与蛋黄中水分含量的降低和蛋黄硬度的增加有关<sup>[34]</sup>,而在腌制后期由于蛋白质聚集体的增大和结构紧密,焓变温度增高,耐热

表 1 蛋清质构特性变化<sup>†</sup>

Table 1 Texture properties of albumin gel during salting period

时间/d	硬度/N	弹性/mm	内聚性	咀嚼性/mJ	持水性/(g · L <sup>-1</sup> )
0	24.050±0.349 <sup>b</sup>	0.867±0.004 <sup>d</sup>	0.859±0.029 <sup>c</sup>	17.652±0.192 <sup>b</sup>	89.243±0.604 <sup>c</sup>
5	23.940±0.955 <sup>b</sup>	0.859±0.008 <sup>d</sup>	0.797±0.027 <sup>b</sup>	16.483±1.321 <sup>b</sup>	83.114±1.321 <sup>b</sup>
10	21.419±0.713 <sup>a</sup>	0.849±0.002 <sup>d</sup>	0.752±0.041 <sup>ab</sup>	13.525±0.831 <sup>a</sup>	75.643±0.956 <sup>a</sup>
15	20.998±0.978 <sup>a</sup>	0.841±0.005 <sup>c</sup>	0.737±0.040 <sup>a</sup>	13.491±1.402 <sup>a</sup>	74.589±0.727 <sup>a</sup>
20	20.762±0.995 <sup>a</sup>	0.835±0.004 <sup>bc</sup>	0.723±0.015 <sup>a</sup>	12.400±1.039 <sup>a</sup>	74.741±1.458 <sup>a</sup>
25	20.474±0.896 <sup>a</sup>	0.828±0.004 <sup>ab</sup>	0.718±0.032 <sup>a</sup>	12.182±0.716 <sup>a</sup>	75.126±0.706 <sup>a</sup>
30	20.331±0.604 <sup>a</sup>	0.823±0.003 <sup>a</sup>	0.717±0.021 <sup>a</sup>	11.997±0.562 <sup>a</sup>	75.248±0.604 <sup>a</sup>
35	20.201±0.204 <sup>a</sup>	0.821±0.002 <sup>a</sup>	0.715±0.018 <sup>a</sup>	11.858±0.436 <sup>a</sup>	75.359±0.524 <sup>a</sup>

† 同列不同字母代表样品存在显著差异(P<0.05)。

表 2 蛋黄质构特性变化<sup>†</sup>

Table 2 Texture properties of yolk gel during salting period

时间/d	硬度/N	弹性/mm	内聚性	咀嚼性/mJ
0	19.013±0.272 <sup>a</sup>	0.593±0.006 <sup>e</sup>	0.442±0.059 <sup>a</sup>	5.061±0.636 <sup>a</sup>
5	20.642±0.604 <sup>b</sup>	0.581±0.007 <sup>f</sup>	0.481±0.010 <sup>a</sup>	5.672±0.192 <sup>ab</sup>
10	21.224±0.586 <sup>b</sup>	0.569±0.006 <sup>e</sup>	0.493±0.018 <sup>a</sup>	5.793±0.133 <sup>ab</sup>
15	22.883±0.352 <sup>c</sup>	0.558±0.006 <sup>d</sup>	0.559±0.031 <sup>b</sup>	6.174±0.785 <sup>b</sup>
20	23.715±0.433 <sup>c</sup>	0.551±0.005 <sup>cd</sup>	0.554±0.032 <sup>b</sup>	7.192±1.013 <sup>c</sup>
25	23.697±0.935 <sup>c</sup>	0.543±0.006 <sup>bc</sup>	0.560±0.033 <sup>b</sup>	7.273±0.227 <sup>c</sup>
30	23.706±0.575 <sup>c</sup>	0.535±0.005 <sup>ab</sup>	0.565±0.020 <sup>b</sup>	7.166±0.324 <sup>c</sup>
35	23.717±0.465 <sup>c</sup>	0.527±0.004 <sup>a</sup>	0.569±0.031 <sup>b</sup>	7.112±0.267 <sup>c</sup>

† 同列不同字母代表样品存在显著差异(P<0.05)。

性增加,热诱导对质构结构的影响程度降低,质构特性的变化趋于稳定<sup>[35]</sup>。

2.5 各指标相关性分析

由表 3 可知,蛋清硬度、内聚性和咀嚼性与不易流动水( $T_{22}$ )和自由水( $T_{23}$ )存在显著的相关性(P<0.05)<sup>[36]</sup>。蛋清凝胶中不易流动水截留在蛋清凝胶中,而自由水在凝胶孔径中<sup>[21]</sup>,不易流动水和自由水与凝胶结合程度下降,凝胶三维网状结构的交联度降低及其孔径变大,因此凝胶的强度下降,维持其网状结构的能力和内部结合力变弱<sup>[23]</sup>;持水性与自由水的积分面积、弛豫时间  $T_{23}$  和水分含量存在显著的相关性(P<0.05),自由水的流动性较大越容易失去,盐离子对蛋清蛋白质结构的影响,导致凝胶中的自由水的相对含量增加,凝胶的持水性因此下降<sup>[34]</sup>,而后期由于水分含量的显著降低(P<0.05),凝胶的持水力也略有增加。

由表 2 可知,不易流动水( $T_{22}$ )和自由水( $T_{23}$ )的弛豫时间与蛋黄凝胶的硬度、内聚性和咀嚼性存在显著相关性(P<0.05);腌制过程中,结合水的结合越来越紧密,表明蛋黄中的脂蛋白—水—NaCl 凝胶结构更加致密<sup>[29]</sup>,凝胶的强度,分子间结合力和咀嚼性也因此增加。弹性

表 3 蛋清各指标间的相关性<sup>†</sup>

Table 3 Correlation coefficient between NMR  $T_2$  and texture properties of albumin gels

参数	硬度	内聚性	咀嚼性	持水性
不易流动水 $T_{22}$	-0.83 *	-0.95 * *	-0.86 *	
自由水 $T_{23}$	-0.83 *	-0.91	-0.84 *	0.81 *
自由水的积分面积 A				0.86 *
水分含量				0.83 *

† \* 表示 P<0.05 水平差异显著; \* \* 表示 P<0.01 水平差异显著。

表 4 蛋黄各指标间的相关性<sup>†</sup>

Table 4 Correlation coefficient between NMR  $T_2$  and texture properties of albumin gels

参数	硬度	弹性	内聚性	咀嚼性
不易流动水 $T_{22}$	-0.81 *		-0.82 *	-0.87 *
自由水 $T_{23}$	-0.78 *		-0.91 * *	-0.77 *
水分含量		0.92 * *		

† \* 表示 P<0.05 水平差异显著; \* \* 表示 P<0.01 水平差异显著。

与水分含量存在显著相关性( $P < 0.05$ ),说明蛋黄凝胶的水分含量的减少,能够在一定范围内解释凝胶弹性的降低。

### 3 结论

本研究利用 LF-NMR 测定在腌制过程中咸鸭蛋水分分布状态,并研究盐离子对咸鸭蛋蛋清和蛋黄凝胶特性的影响,且发现凝胶持性与宏观的质构和持水性等评价指标存在相关性。结果表明,利用 LF-NMR 技术对咸鸭蛋水分含量及状态的测定可作为预测咸鸭蛋成熟度和品质的参考指标,缩短咸鸭蛋检测周期,减少原料损耗,可为工业化生产咸鸭蛋降低成本提供帮助。

#### 参考文献

- [1] 赖宜萍,林向阳,朱榕壁,等. 超声波辅助咸蛋快速腌制方法[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 134-135.
- [2] 范劲松,闫金姣,文声扬,等. 不同金属离子对快速腌制咸蛋黄物理特性的影响[J]. 食品科技, 2011(6): 119-122.
- [3] 刘锐,武亮,张影全,等. 基于低场核磁和差示量热扫描的面条面团水分状态研究[J]. 农业工程学报, 2015, 31(9): 288-294.
- [4] 王雪媛,陈芹芹,毕金峰,等. 热风-脉动压差闪蒸干燥对苹果水分及微观结构的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(20): 287-293.
- [5] 谢小雷,李侠,张春晖,等. 牛肉干中红外-热风组合干燥工艺中水分迁移规律[J]. 农业工程学报, 2014, 30(14): 322-330.
- [6] 李然,李振川,汪红志,等. 应用低场核磁共振研究绿豆浸泡过程[J]. 食品科学, 2009, 30(15): 137-143.
- [7] 秦影,汤海青,欧昌荣,等. 超高压处理对大黄鱼鱼糜水分状态和蛋白质结构的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 246-252.
- [8] 杨文鸽,张问,王小飞,等. 用低场核磁共振研究盐溶液漂洗对带鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 34(7): 263-269.
- [9] 徐雷,贾飞,罗长瑶,等. 利用低场核磁共振技术研究二氧化碳气调贮藏下蛋清水分变化[J]. 食品工业科技, 2017, 38(2): 313-318.
- [10] 段云霞,赵英,迟玉杰. 基于低场核磁共振技术分析不同贮藏条件下白煮蛋水分分布及品质变化[J]. 食品科学, 2017, 40(2): 1-10.
- [11] AURSAND I G, GALLART-JORNET L, ERIKSON U, et al. Water Distribution in Brine Salted Cod (Gadus morhua) and Salmon (Salmo salar): A Low-Field  $^1\text{H}$  NMR Study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(15): 6 252-6 260.
- [12] 刘斯琪,林向阳,朱丰,等. 利用核磁共振技术研究食盐对鸭蛋黄品质的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 160-165.
- [13] KOCHER P N, FOEGEDING E A. Microcentrifuge-based method for measuring water-holding of protein gel[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(5): 1 040-1 046.
- [14] 廖明星,朱定和. 咸蛋加工过程的腌制成熟机理初探[J]. 食品工业科技, 2008(4): 324-326.
- [15] 荣建华,张正茂,韩晓,等. 腌制过程中咸蛋品质变化的动态分析[J]. 华中农业大学学报, 2006, 25(6): 676-678.
- [16] 郑华,彭辉,林捷,等. 食盐对咸蛋黄蛋白质特性的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(1): 83-87.
- [17] 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.
- [18] 张锦胜. 核磁共振及其成像技术在食品科学中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007: 7-12.
- [19] 范萌萌,蒋爱民,张献伟,等. 不同碱处理蛋清与蛋黄碱诱导凝胶低场 NMR  $T_2$  弛豫时间分析[J]. 食品工业, 2016(1): 72-75.
- [20] 张绪坤,祝树森,黄俭花,等. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282-287.
- [21] 李春,张录达,任发政,等. 利用低场核磁共振研究冷却条件对猪肉保水性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(23): 243-249.
- [22] SEKAI N, ALF A, NAZLIN H. A comparative study of heat and high pressure induced gels of whey and egg albumen proteins and their binary mixtures [J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19: 984-996.
- [23] WSZELAKA M, ZIELENKIEWICZ W. Enthalpy change of salting processes of hen egg white lysozyme in various electrolyte solutions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 83(3): 607-610.
- [24] 王明媚,汪宝欢,杨哪,等. 咸鸭蛋清脱盐前后凝胶性质比较[J]. 食品科技, 2009(12): 80-83.
- [25] KATO A, TAKAGI T. Formation of intermolecular beta-sheet structure during heat denaturation of ovalbumin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 36: 1 156-1 159.
- [26] 何承云,林向阳,阮榕生. 低场脉冲核磁共振成像技术在食品加工中的应用[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(4): 89-92.
- [27] 郝丽芳. 鸡蛋贮藏期间蛋黄比较蛋白质组学研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014: 13-42.
- [28] 范劲松,闫金姣,文声扬,等. 不同金属离子对快速腌制咸蛋黄物理特性的影响[J]. 食品科技, 2011(6): 119-122.
- [29] 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.
- [30] MACHADO F F, JSR C, EEG R, et al. Solubility and density of egg white proteins: Effect of pH and saline concentration[J]. Food Science & Technology, 2007, 40(7): 1 304-1 307.
- [31] KINEKAWA Y I, KITABATAKE N. Turbidity and Rheological Properties of Gels and Sols Prepared by Heating Process Whey Protein [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1995, 59(5): 834-840.

(下转第 106 页)

制在手段上可以有多种多样的选择。例如禁止特定行为、对企业的进入等的许可;对产品的内容和设备所进行的标准认证及审查检验;与企业签订的以控制价格等为目的的契约、征税、财政补贴、行政指导等等。

“直接的管制手段可以理解为政府直接规定被管制者的行为或施放负外部性的水平。在这一方面可以采取的手段有如制定标准、公布禁令、发放许可证或是限额管制等等。<sup>[13]</sup>”间接的管制手段则不直接规定被管制者能干什么或者不能干什么,而是通过一定的手段或方法间接地引导被管制对象从事或不从事某种行为,从而达到预先设定的行政目标。

食品安全监管作为社会性管制的一种,其管制方式应当以直接管制为主,辅之以间接管制的手段,综合运用禁止特定行为、对营业活动进行限制、确立资格制度、检查鉴定制度、基准认证制度等管制方法,严格食品生产流通行业的市场准入,制定科学统一的食品安全标准,建立食品安全检查鉴定制度,加强食品安全领域的执法。并通过经验的总结,不断将各种实施效果的较好的管制手段或管制手段的组合加以类型化、系统化、规范化、制度化。之后,对类型化的结合了实体和程序内容的政府规制行为手段,进行行政过程论和行政程序论相结合的行政法治价值理念和制度设计的控制,以及司法审查的控制。只有在这两个方面通过不断的经验总结和理论概括,才能形成行政法学上独特的政府规制理论,才能更好的实现管制目标。

#### 4 代结语:超越传统的二层次分析及其内在关系

从食品安全的监管,可以发现以合法性为中心的行政法学研究范式已经逐渐不能适应行政法自身发展的需要,亦难以承载现代行政维护社会秩序、促进社会福祉的不同行政角色。因此,食品安全监管模式需要不断的优化与变革,乃至当代行政法学也需要进行一种方法论上的变革。对于食品安全问题的监管,除了考虑政府监管行为、食品生产流通等本身的合法性外,还应考虑如何在较低的成本下实现监管效益的最大化。要选择最佳的监管主体、最佳的监管时机、最佳的监管环节,将传统的合法性监管与最佳性考量有效结合起来,才能推动政府管理水平的逐步提高,行政法学因将因此获得源源不断的内在与外在动力,实现制度本身的自我提升与完善。

合法性与最佳性的二层次分析为行政法注入了新的血液使,拓展了行政法的疆域,使行政法更加的开放而充满活力。这种方法论的变革是行政法置身于复杂社会环境之中的必然要求,也是传统行政法对当下难以阻挡的学科交叉发展趋势的理所回应。当然,行政法学研究的二层次分析有其内在之逻辑关系和先后顺序。以合法性为中心的第一层次分析仍然是基础,而以最佳性为主要

分析框架的第二层次分析是升华。应以第一层次为分析重点,并进行深入的二层次分析,才能推动中国行政法学进一步的繁荣、发展,也才能进一步提升政府的管理水平,实现治理能力的现代化。

#### 参考文献

- [1] 李静. 我国食品安全监管的制度困境:以三鹿奶粉事件为例[J]. 中国行政管理, 2009(10): 32-35.
  - [2] 周学荣. 政府规制论[M]. 武汉:湖北人民出版社, 2010: 121.
  - [3] 安东尼·奥格斯. 规制法律形式与经济学理论[M]. 骆梅英译, 北京:中国人民大学出版社, 2008: 192.
  - [4] 鲁鹏宇. 论行政法的观念革新:以公私法二元论的批判为视角[J]. 当代法学, 2010(5): 51-58.
  - [5] 朱新力. 论行政不作为违法[J]. 法学研究, 1998(2): 12-20.
  - [6] 周佑勇. 行政不作为要件的展开[J]. 中国法学, 2001(5): 64-65.
  - [7] 刘小玲. 论行政侵权赔偿责任因果关系[J]. 行政法学研究, 2008(1): 54-58.
  - [8] 胡建森, 杜仪方. 依职权行政不作为赔偿的违法判断标准:基于日本判例的钩沉[J]. 中国法学, 2010(1): 39-49.
  - [9] 柯武刚, 史漫飞. 制度经济学:社会秩序与公共政策[M]. 韩朝华, 译. 北京:商务印书馆, 2000: 359.
  - [10] 梁亮. 行政机关公布违法事实行为的法律问题分析[J]. 河北法学, 2013, 31(4): 172-177.
  - [11] 张朝华. 市场失灵、政府失灵下的食品质量监管体系重构:以“三鹿奶粉事件”为例[J]. 甘肃社会科学, 2009(2): 248-251.
  - [12] 吕忠梅, 陈虹, 彭晓晖. 规范政府之法:政府经济行为的法律规制[M]. 北京:法律出版社, 2001: 233.
  - [13] 宋蕊. 总部经济的理论与系统研究[D]. 天津:天津大学, 2009: 99.
- 
- (上接第 26 页)
- [32] 仪淑敏, 马兴胜, 励建荣, 等. 超高压诱导鱼糜凝胶形成中水分特性及凝胶强度的相关性研究[J]. 中国食品学报, 2015, 15(7): 26-31.
  - [33] 阎微. 高压和热处理对蛋黄体系中蛋白质的影响[D]. 无锡:江南大学, 2009: 1-4.
  - [34] 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.
  - [35] ARNTFIELD S D, MURRAY E D, ISMOND M A H. Effect of Salt on the Thermal Stability of Storage Proteins from Fababean (Vicia Faba)[J]. Journal of Food Science, 1986, 51(2): 371-377.
  - [36] KEITH Muller. Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences[J]. Journal of the American Statistical Association, 1988, 31(4): 499-500.