DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251121004
引用格式: 李亚如, 马恩慧, 鲍志杰, 等. 基于多维度视角的蛋清粉品质劣变机制解析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(7): 157–169.
LI YR, MA ENH, BAO ZJ, *et al*. Analysis of the mechanism of quality deterioration in egg white powder based on multidimensional perspective [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(7): 157–169. (in Chinese with English abstract).

基于多维度视角的蛋清粉品质劣变机制解析

李亚如[1,2], 马恩慧[1], 鲍志杰[1,2], 林松毅[1,2*]

(1. 海洋食品加工与安全控制全国重点实验室, 国家海洋工程技术研究中心, 大连工业大学食品学院, 大连 116034; 2. 辽宁省食品工程研究中心, 辽宁省特殊膳食食品工程研究中心, 大连 116034)

摘 要: 目的 系统探究了蛋清粉在 90 d 加速贮藏[实验温度(37.0±0.5) ℃, 相对湿度(75±5)%]中的品质变化规律。**方法** 综合运用色泽分析、美拉德、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、荧光光谱、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)及气相色谱等技术, 对样品的理化性质、结构变化及挥发性成分进行系统表征。**结果** 随贮藏时间延长, 蛋清粉发生显著劣变: 色泽方面表现为加速褐变, L^*持续降低(6.66±0.39)%。美拉德反应增强, 其特征产物不断积累, A_{294} 增加了(18.08±0.68)%, A_{420} 值增加(30.93±0.17)%, 表明蛋白质发生氧化。FTIR 分析显示蛋白质二级结构发生重构。荧光强度增强进一步证实美拉德反应产物的生成。SEM 显示贮藏过程中蛋清粉颗粒表面粗糙并发生聚集, 与溶解度等理化性质的下降密切相关。此外, 挥发性成分组成也呈现动态演变。**结论** 综合分析表明, 蛋清粉在加速贮藏过程中的品质劣变是美拉德反应、蛋白质氧化与结构变化共同作用的结果。本研究系统揭示了蛋清粉在加速贮藏的变质机制, 为优化其包装与贮藏策略、延长货架期提供了理论依据。

关键词: 蛋清粉; 蛋白氧化; 美拉德反应; 品质劣变

Analysis of the mechanism of quality deterioration in egg white powder based on multidimensional perspective

LI Ya-Ru[1,2], MA En-Hui[1], BAO Zhi-Jie[1,2], LIN Song-Yi[1,2*]

(1. *State Key Laboratory of Marine Food Processing and Safety Control*, *National Engineering Research Center for Marine Food*, *School of Food Science and Technology*, *Dalian Polytechnic University*, *Dalian* 116034, *China*; 2. *Engineering Research Center of Special Dietary Food of Liaoning Province*, *Engineering Research Center of Food of Liaoning Province*, *Dalian* 116034, *China*)

ABSTRACT: Objective To systematically investigate the quality changes of egg white powder during accelerated storage at 90 days, under experimental conditions of temperature (37.0±0.5) ℃ and relative humidity (75±5)%. **Methods** A comprehensive approach employing color analysis, Maillard reaction assessment, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), fluorescence spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and gas

收稿日期: 2025-11-21
基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF11052)
第一作者: 李亚如(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为蛋品加工与贮藏。E-mail: l2263394650@163.com
***通信作者:** 林松毅(1970—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为食品功能与营养和蛋品科学与技术。E-mail: linsongyi730@163.com

chromatography was used to systematically characterize the physicochemical properties, structural changes and volatile components of the samples. **Results** The study revealed significant deterioration of egg white powder with prolonged storage: Accelerated browning manifested in color, with a continuous decrease in L^* value (6.66%±0.39%). The Maillard reaction intensified, characterized by the accumulation of its signature products, with A_{295} values increasing by (18.08±0.68%) and the A_{420} increased by (30.93±0.17)%, indicating protein oxidation. FTIR analysis revealed a restructuring of the protein secondary structure. Enhanced fluorescence intensity further confirmed the formation of Maillard reaction products. SEM images showed that egg white powder particles became rough and aggregated during storage, closely related to the decline in physicochemical properties such as solubility. Additionally, the composition of volatile components exhibited dynamic evolution. **Conclusion** Comprehensive analysis indicates that quality deterioration of egg white powder during accelerated storage results from the combined effects of the Maillard reaction, protein oxidation and structural changes. This study systematically elucidates the deterioration mechanism of egg white powder under accelerated storage, providing theoretical basis for optimizing packaging and storage strategies to extend shelf life.

KEY WORDS: egg white powder; protein oxidation; Maillard reaction; quality deterioration

0 引 言

鸡蛋被视为营养全面的天然食品，富含优质蛋白质、必需矿物质及维生素。其经济效益显著且全球消费广泛，对人类营养供给具有重要意义[1]。此外，随着全球人口持续增长，预计到 2035 年鸡蛋需求量将增加约 50%，这促使研究重点转向鲜蛋及衍生产品的品质保鲜与保质期延长[2]。鲜蛋保质期受限主要源于微生物繁殖扩散导致的变色现象。而蛋清粉作为液态蛋白质经脱水处理的产物，因其卓越的溶解度与起泡能力等功能特性，已成为食品工业广泛应用的高价值蛋白质原料。其显著优势包括延长保质期、降低微生物危害及提升物流效率，使蛋清粉在烘焙、糖果及制药等领域应用不可或缺[3]。尽管具备这些优势，蛋清粉在贮藏过程中仍会发生复杂的物理化学劣化，表现为色泽特性、功能性能及感官品质的持续下降[4]。这种劣变主要源于两个相互关联的化学途径：残留葡萄糖(蛋白质中约占 0.3%)与蛋白质结合的赖氨酸残基之间的美拉德反应，以及含硫氨基酸的氧化降解。这些过程会导致不良的褐变现象、必需氨基酸流失及功能损伤，直接影响商业价值和工业应用[5]。并且蛋清粉制备过程中有一个关键工艺发酵，作为最古老的食品加工技艺，发酵不仅能实现食品的保藏与转化，更能通过重塑其内部结构与成分，赋能最终产品品质的全面提升。

贮藏过程中的劣变途径呈现复杂的相互关联。主要机制包括蛋白质变性与聚集，这些过程主要由美拉德反应引发或加速，该反应涉及蛋白质结合的赖氨酸残基与残留还原糖。该反应级联不仅引发不良色泽变化(变暗)，还会导致必需氨基酸耗竭、形成晚期糖基化终末产物(advanced glycation end products, AGEs)，并可能改变蛋白质溶解度与结构完整性[6]。与此同时，在氧化过程中，尤其是针对含硫氨基酸的氧化作用可能诱导二硫键形成，伴随游离巯基的耗竭及其他氧化修饰。这些改变共同促进蛋白质聚集并导致功能下降。

目前来看，已有研究探讨过蛋清粉贮藏的若干方面。例如，已有文献记载贮藏温度对蛋清粉功能特性的影响。在 JAFARI 等[7]的研究中，将蛋清粉样本分别置于 4 个不同温度(–20、4、25 和 37 ℃)下保存 60 d。结果显示：30 d 后溶液黏度升高，起泡能力和流变特性先增后减，相较于未处理对照组呈现时间依赖性变化。另外，RAO 等[8]利用水合商业喷雾干燥蛋清粉建立了 3 种中间水分食品模型体系。这些高水分面团模型在 3 种温度(23、35 和 45 ℃)下进行 70 d 贮藏，以评估温度和水合比的影响。随时间推移，记录到美拉德反应逐渐加剧及硬度增加[9]。尽管已有这些研究成果，但同时多角度分析蛋清粉多因素参数的整体性研究仍明显缺失。例如，YU 等[10]调查了蛋清肽粉在 4 种贮藏条件下(4 ℃，相对湿度 50%；4 ℃，相对湿度 75%；25 ℃，相对湿度 50%；25 ℃，相对湿度 75%)的理化和功能特性变化的机制，并分析哪些贮藏条件更适合蛋清肽粉，但未涉及在不同贮藏条件下蛋清肽粉的风味变化。

本研究通过整合这些多维分析方法，旨在阐明蛋清粉贮藏过程中协同性与渐进性劣变路径。它将深化对品质劣化驱动机制的理解，同时建立物理化学/结构参数与感官相关挥发性化合物谱系之间的关联。这将为长期贮藏稳定性提供理论支撑和实践策略并维持其功能性与感官特性完整性。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜鸡蛋原料购自大连仟和市场。

甘氨酸(纯度≥99%)、5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲

酸)[5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid), DTNB, 纯度≥98%]、尿素(纯度≥99%)(上海麦克林生化有限公司); 十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulphate, SDS, 纯度≥98.5%)、乙二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA, 纯度≥99%)、Tris-HCl (pH 8.0, 纯度≥99%)、BCA 蛋白浓度测定试剂盒(北京 Solarbio 科技股份有限公司)。

Ci7600 测色仪(美国密歇根州 X-Rite 公司); TGL-16aR 高速组织匀浆器(上海安亭科学仪器厂); UV-1800 紫外分光光度计(上海优尼仪器有限公司); PerkinElmer Frontier 傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer Co., Ltd., Massachusetts 公司); F-2700 日立荧光光度计(日本日立公司); XMax50 能量色散谱仪(英国阿宾顿牛津仪器公司); JSM-7800F 扫描电子显微镜(日本东京日本电子有限公司); Büchi 小型喷雾干燥机(瑞士 Büchi Labortechnik AG 公司); FlavourSpec®风味分析仪(德国 G.A.S 公司); MXT-WAX 毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μm)[安捷伦(中国)有限公司]; BSA124S-CW 电子天平(感量 0.001 g, 德国 Sartorius 公司); Labconco FreeZone 真空冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司); OptiBreaker PLUS 12 打蛋机(荷兰飞利浦有限公司)。

1.2　实验方法

1.2.1　蛋清粉样品准备

通过以下流程将蛋清液加工成蛋清粉: 新鲜鸡蛋浸泡于 0.1%次氯酸钠溶液中 2 min, 随后喷洒(45±2) °C 的去离子水。经 2 min 干燥后, 使用自动打蛋机(3000 r/min, 5 min)机械破壳, 收集纯蛋清液。粗蛋清液经高速剪切混合器均质化处理(10000 r/min, 3 min), 再通过 80 目(178 μm)不锈钢筛过滤。随后, 通过双联过滤器 40 目(425 μm)筛网的液体, 在发酵罐中于 30~40 ℃进行发酵, 是因为微生物其最适生长与代谢温度普遍在 30~40 ℃之间。此温度能保证发酵效率。再经 40 目(425 μm)筛网过滤。这个过程所得液体经双联过滤器 60 目(250 μm), 再采用 Büchi 小型喷雾干燥机进行喷雾干燥。工艺参数设定为: 进料温度维持在(180±5) °C, 出料温度稳定保持在(80±3) °C。所得粉末最终通过 60 目筛网筛分, 将喷雾干燥后的粉末进行包装, 随后, 进行粉温 80 ℃、8~10 d 的热室处理, 制得蛋清粉最终产品。蛋清粉样品制备后分装于食品级铝箔袋(15 cm×20 cm)中, 每袋称量(200±5) g。密封后, 样品置于可编程环境箱中进行加速保质期测试, 环境温度维持在(37±0.5) ℃, 相对湿度保持(75±5)%。为评估实验的可重复性, 本研究对每个实验组均独立制备了 3 批次平行样品。所有批次样品均于 0、30、60、90 d 贮藏周期采样, 用于后续理化分析。

1.2.2　蛋清粉样品的色泽测定

参考胥伟等[11]的方法采用测色仪蛋清粉的色泽进行测定。比色参数 L^*、a^*和 b^*分别反映亮度、绿色(-)至红色(+)以及蓝色(-)至黄色(+)。测色仪使用白色校准板和黑色校准板进行校准。每组样品的铺样厚度为 0.7 mm, 在每组样品表面的随机位置测量 6 次。色差值(△E)计算如公式(1)。

$$\Delta E=\sqrt{\Delta L^{*2}+\Delta a^{*2}+\Delta b^{*2}} \tag{1}$$

式中: $\Delta L=L$(贮藏后)$-L$(未贮藏); $\Delta a=a$(贮藏后)$-a$(未贮藏); $\Delta b=b$(贮藏后)$-b$(未贮藏)。

1.2.3　蛋清粉样品的起泡性和泡沫稳定性测定

测定参考于滨等[12]的方法改进。取 2 g 蛋清粉置于锥形瓶中, 配制 pH 为 7 的 150 mL 磷酸盐缓冲溶液, 用少量缓冲液溶解蛋清粉, 随后将溶液转移至高速组织匀浆器中, 以 17440 g 均质 2 min。将所得泡沫转移至 500 mL 量筒中, 读取并记录其体积为 V_1。静置 20 min 后读取泡沫体积为 V_2。测试数据取 3 次测量的平均值。起泡性和泡沫稳定性测定按公式(2)~(3)计算:

$$\text{起泡性}/\%=\frac{V_1}{100}\times 100\% \tag{2}$$

$$\text{泡沫稳定性}/\%=\frac{V_2}{V_1}\times 100\% \tag{3}$$

式中: V_1 表示静置前泡沫体积, mL, V_2 表示静置后泡沫体积, mL。

1.2.4　蛋清粉样品的溶解度测定

参考 YU 等[13]所述方法测定了蛋清粉样品的溶解度。将所得粉末分散于蒸馏水中, 制备蛋清粉分散液(10 mg/mL), 于室温下经磁力搅拌 1.5 h。经 1000 g 离心 10 min 后, 采用 BCA 试剂盒测定上清液中蛋白质含量。蛋白质溶解度按公式(4)计算:

$$\text{溶解度}/\%=\frac{A}{B}\times 100\% \tag{4}$$

式中: A 为上清液中肽类物质的含量, mg/mL, B 为总肽类物质含量, mg/mL。

1.2.5　蛋清粉样品的游离巯基测定

参考 MA 等[14]方法, 蛋清粉中蛋白质的巯基含量采用 Ellman 试剂(10 mmol/L DTNB)测定。通过用 Tris-甘氨酸缓冲液(含 0.086 mol/L Tris、0.09 mol/L 甘氨酸和 0.04 mol/L EDTA)将样品稀释至最终体积 10 mL, 测定游离巯基含量。随后将 2.9 mL 用 Tris-甘氨酸缓冲液(pH 7.0)配制的 0.5% SDS 溶液与 0.02 mL Ellman 溶液混合, 加入样品稀释液(0.1 mL)。将所得混合物充分匀浆。混合物置于室温(25 ℃)避光条件下反应 30 min, 随后立即使用紫外可见分光光度计, 在 412 nm 的特定波长下读取其吸光度值。按公式(5)计算巯基含量:

$$\text{游离巯基}/(\text{mmol/g prot})=\frac{73.53\times n\times A_{412}}{C} \tag{5}$$

式中: A_{412} 为 412 nm 波长下的吸光度值; n 为样品的稀释倍数; C 为样品中蛋白质质量浓度, mg/mL。

1.2.6 蛋清粉样品的美拉德反应产物和褐变程度测定

参考 LUAN 等[15]改进的方法, 使用紫外分光光度计测定美拉德中间产物含量及褐变强度。取 50 g 蛋清粉溶于 25 mL 蒸馏水中, 以 8000 r/min 均质搅拌 2 min, 随后于 4 ℃条件下以 5000 r/min 离心 10 min。上清液在 294 nm 和 420 nm 波长下的吸光度值分别与美拉德中间产物含量及褐变强度呈正相关。

1.2.7 蛋清粉样品的傅里叶变换红外光谱检测

采用傅里叶变换红外光谱仪进行实验。参考 ZHANG 等[16]的实验方法将冻干蛋清粉样品与溴化钾混合, 用石英研钵杵仔细研磨, 然后使用傅里叶变换红外光谱仪供应商提供的模具将混合物压制成片。样品置于仪器中, 在波长范围 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1}、光谱分辨率 4 cm^{-1} 条件下进行分析。每份样品记录 32 次扫描数据并取平均值。

1.2.8 蛋清粉样品的荧光光谱检测

采用荧光光度计测定蛋清粉的本征荧光。测定参数参考 CHEN 等[17]详述的方法设定。扫描波长范围为 290~450 nm, 激发波长 280 nm, 狭缝宽度 5 nm。

1.2.9 蛋清粉样品的扫描电子显微镜检测

本研究参考 LU 等[18]提出的实验方法。使用配备 XMax50 能量色散谱仪和背散射电子衍射系统的 JSM-7800F 扫描电子显微镜分析蛋清粉样品的微形态特征。将样品置于–80 ℃预冷冻处理 2 h, 随后置于 Labconco FreeZone 真空冷冻干燥机进行 48 h 冻干处理。经手术刀切片后, 采用铝制样品托作为切片载体。将样品进行喷金处理。随后使用导电银胶将其固定于扫描电子显微镜样品台。设定加速电压 12 kV, 真空压力 400 Pa。在 1000 倍放大倍率下观察样品微观结构。图像数据处理与定量分析通过 ImageJ 8 软件完成(注册号: SCR_003070)。

1.2.10 基于气相色谱-离子迁移谱的蛋清粉样品挥发性物质检测

在整个蛋清粉生产过程中, 从不同采样点采集的挥发性物质均采用气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)进行分析, 该方法参考 GENG 等[19]的研究。分析前, 将 2.0 g 样品精确称量至 20 mL 顶空瓶中。于 60 ℃条件下以 500 r/min 振荡孵育 20 min。随后将瓶内顶空挥发物富集至采样针(60 ℃), 取 0.8 mL 注入恒温 80 ℃的 MXT-WAX 毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μm)。色谱分离条件设定如下: 在不分流进样模式下, 柱温 60 ℃, 检测时间 30 min, 载气(99.999%氮气)流速程序控制: 初始 2 min 流速 2 mL/min, 升至 30 mL/min (2~10 min), 维持 100 mL/min (10~20 min), 最终增至 150 mL/min (20~25 min)。漂移气流恒定维持在 150 mL/min, 采用 ^{3}H 电离源(300 MBq)在 5 kV 电压下置于 5 cm 漂移管内。光谱数据在正离子模式下经 12 次扫描平均处理。

1.3 数据处理

采用实验室分析查看器(laboratory analytical viewer, LAV)软件和气相色谱-离子质谱库检索软件(G.A.S., 德国多特蒙德, 版本 2.0.0)分析了挥发性组分的可见光谱差异。通过美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库对挥发性组分进行表征。通过检索气相色谱-离子质谱库, 利用内置的 NIST 和 IMS 数据库对检测到的物质进行鉴定。采用 Reporter 和 Gallery Plot 插件分析样本间光谱差异并比较其指纹图谱。数据以平均值±标准偏差形式呈现, 统计分析使用 SPSS 18 软件完成。统计分析采用 GraphPad Prism(版本 9.5.0)、Origin 2021 软件完成。

2 结果与分析

2.1 贮藏过程中蛋清粉的物理和化学稳定性的分析

色泽是食品原料最为首要的感官属性之一, 是影响消费者购买决策的决定性因素。通过测定色度指标, 可量化蛋清粉在加速贮藏过程中亮度、红度、黄度及总色差的动态变化, 明确其外观品质随贮藏时间的劣变程度。图 1(a)展示了加速贮藏蛋清粉随时间推移的颜色演变。分析表明贮藏期间 L^*显著下降(P<0.05), b^*在整个贮藏期呈现持续上升趋势, 表明因美拉德反应导致的黑色素色素及其他发色团积累而引发的颜色加深[20]。具体来说, L^*降低了(6.66±0.39)%, b^*上升了(15.17±7.1)%, 此外, 蛋白质氧化过程中游离巯基氧化形成二硫键, 促进了蛋白质聚集并暴露更多发色团。尽管 a^*仅微幅上升, 但统计显著性表明在主导性黄变过程中伴随轻微红变[21]。ΔE 随时间显著上升, 表明粉末逐渐偏离原始色调, 褐变程度随贮藏时间显著加剧。这一现象不仅与美拉德反应相关, 还可能与酵母发酵密切相关, 酵母在消耗蛋清中游离还原糖的同时, 其代谢活动会产生多种有机酸(如乳酸、醋酸)导致体系 pH 下降、生成新的小分子还原糖(如果糖)、并释放出丰富的氨基酸和肽类。其中, pH 的降低已被证实会显著促进以 3-脱氧葡萄糖酮为关键中间体的美拉德褐变途径, 加速类黑精色素的生成。同时, 发酵产生的某些氨基酸(如赖氨酸)和还原糖作为美拉德反应的前体物质, 可能在后续干燥或贮藏期间持续反应。此外, 特定酵母菌株本身也可能直接合成色素。因此, 发酵后色泽的加深并非单一因素所致, 而是上述可能途径协同或竞争的结果。所以酵母代谢产生的物质, 可能会加深样品色泽[22]。

图 1(b)展示了贮藏期间的起泡性能和泡沫稳定性变化。蛋清粉的起泡性在加速贮藏期间缓慢下降(P<0.05)。初始起泡性(261.58±10.59)%, 贮藏 90 d 后(153.93±29.74)%, 随着贮藏时间延长下降了(41.2±10.9)%。在贮藏 0~30 d, 游离硫基转化为二硫键, 从而增强分子内/分子间交联。这种转变增强了蛋白质刚性而降低柔韧性, 从而削弱其向气-

水界面扩散的能力并阻碍泡沫形成[12]。同时, α-螺旋和随机卷曲结构减少, β-折叠结构富集, 共同导致蛋白质溶解度下降。贮藏诱导的氧化及美拉德反应产物加速蛋白质聚集[23]。贮藏 90 d 后聚集体显著增大, 阻碍泡沫形成过程中空气的均匀包裹, 降低起泡能力。聚集导致的溶液黏度升高进一步抑制气泡膨胀与稳定。泡沫稳定核心蛋白在贮藏过程中会显著减少, 直接损害泡沫稳定性。蛋清粉的泡沫稳定性在加速贮藏期间缓慢下降(P<0.05)。泡沫稳定性(282.91±9.75)%, 贮藏 90 d 后(94.96±3.7)%, 随着贮藏时间延长下降了(66.4±2.3)%。相对较高温度和湿度的储存环境会导致蛋清粉的起泡性和泡沫稳定性下降。加速贮藏的环境下可能导致蛋白质聚集和疏水性增加, 该变化这削弱了蛋白质-水相互作用, 降低了其水合能力, 以及蛋白质分子与包裹空气之间的相互作用, 而且这也会减少蛋白-蛋白相互作用并形成较弱的界面膜, 从而导致泡沫不稳定[24]。同时, 酵母发酵产生的挥发性化合物可能会改变体系表面张力, 破坏蛋白质泡沫的稳定性, 进一步降低起泡性[25]。

蛋白质溶解度的变化被视为溶液中聚集与变性程度的指标。如图 1(c)所示, 蛋清粉溶解度在加速贮藏期间出现显著下降(P<0.001)。具体而言, 与 0 d 样品溶解度(84.99±0.75)%相比, 加速贮藏 90 d 后的溶解度为(61.49±0.02)%, 表明蛋清粉的溶解度降低了(27.77±0.37)%。加速贮藏会促进不可溶的高分子量蛋白质聚集体形成, 这些聚集体会改变包括保水能力、起泡性在内的功能特性。由于贮藏过程中 α-螺旋转变为 β-折叠主导的、高度交联的聚集体表面亲水基团被掩蔽, 与水形成氢键的能力急剧下降; 同时聚集体尺寸大, 难以分散, 导致溶解度下降[26]。溶解度是蛋清粉在高蛋白饮料、烘焙制品、乳化体系等食品加工过程中的核心功能指标, 溶解度的降低可能会影响其在水相中的分散性、产品均匀性及后续加工性能。酵母发酵产生的醇类、酯类等代谢产物可与蛋白质侧链形成氢键或疏水相互作用, 破坏蛋白质水溶性[27]。

2.2　贮藏过程中蛋清粉中蛋白质氧化分析

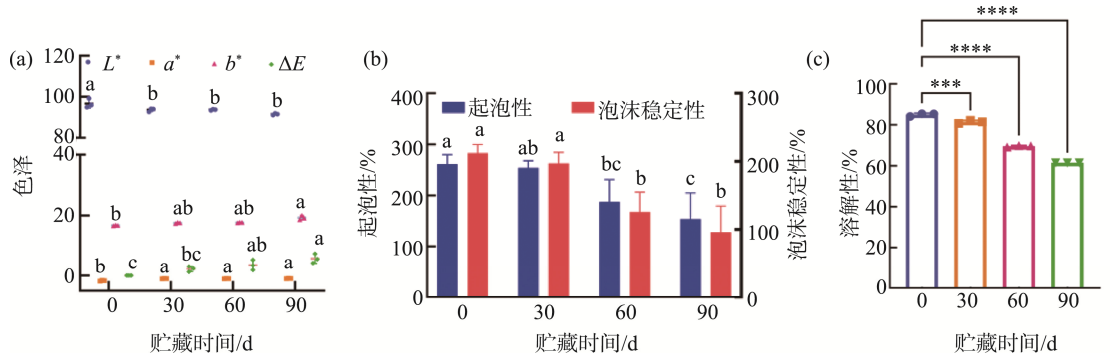
蛋清粉的游离巯基含量在加速贮藏期间缓慢下降[图 2(a)]。初始游离巯基含量随着贮藏时间延长下降了(4.69±0.15)%。这种下降(表明蛋白质发生了氧化修饰, 因为蛋清蛋白(如卵白蛋白、卵转铁蛋白)的游离巯基被氧气、高温(37 °C)和金属离子(Fe^{3+}/Cu^{2+})氧化, 形成了二硫键。贮藏期间游离巯基含量急剧下降, 与 L^*显著降低及 b^*上升同步发生。这表明氧化反应与美拉德反应存在协同作用[18]。加速贮藏环境促进分子迁移与氧气渗透, 从而加速氧化进程。氧化产物既可参与 Strecker 降解, 亦可直接与氨基反应加速美拉德褐变; 而美拉德反应中间体则可作为促氧化剂发挥作用[28]。并且酵母发酵产生的活性氧(如 H_2O_2)可直接攻击蛋白质的游离巯基和氨基, 加剧蛋白质氧化[29]。

美拉德反应产物和游离巯基是阐明蛋清粉加速储存过程中蛋白质氧化和品质变化之间动态相互作用的关键生物标志物。294 nm 处的吸光度值常用于实时跟踪还原糖、醛化合物和低分子量酮等非着色前体, 而 420 nm 处的吸光度值则作为贮藏后美拉德反应结束时褐变程度的定量指标[30]。如图 2(b)~(c)所示, 蛋清粉加速贮藏后, 两个 A_{294} 和 A_{420} 值显著增加(P<0.05)。与 0 d 的样品相比, 90 d 的 A_{294} 值增加了(18.08±0.68)%, A_{420} 价值增加(30.93±0.17)%。特别是受 A_{420} 值影响的褐变程度可能是导致蛋清粉亮度降低和颜色加深的关键指标。结果证实, 美拉德反应发生在蛋清粉加速贮藏过程中, 这可能是影响蛋清粉贮藏后品质变化的重要因素之一。而且酵母发酵过程中会消耗蛋清粉中的中性氨基酸, 使碱性氨基酸相对含量升高, 为美拉德反应提供充足氨基供体; 同时发酵产生的有机酸降低体系 pH, 促进 Schiff 碱的形成与转化, 加速中间产物向褐变产物积累[31]。

2.3　贮藏过程中蛋清粉空间构象变化

傅里叶变换红外光谱是分析蛋白质网络二级结构的有力工具。其中, 吸收强度最强的酰胺 I 带(1600~1700 cm^{-1})可作为蛋白质构象变化的敏感指标。特定光谱区域的常规对应关系如下: 1650~1658 cm^{-1} 对应 α-螺旋, 1660~1700 cm^{-1} 对应 β-片层与 β-转角, 1640~1650 cm^{-1} 对应随机卷曲。如图 3(a)所示, 蛋清粉光谱中酰胺 I 峰强度的衰减表明, 蛋白质的二级结构因贮藏而发生改变。加速贮藏后检测酰胺 I 带发生红移, 而且它是蛋白质傅里叶变换红外光谱图中的特征吸收峰, 其信号来源于肽键上 C=O 基团的伸缩振动, 其峰位从 1650~1660 cm^{-1} 移至 1630~1640 cm^{-1} 并伴随峰形展宽, 表明 β 折叠含量增加与蛋白质聚集相关[32]。经 90 d 贮藏后, β-折叠比例升高而 α-螺旋含量降低。β-折叠的增加使蛋白质分子间形成新的交联, 引发聚集。这一变化可能由于酵母产生的醇类、酯类等小分子代谢物可渗透至蛋白质分子内部, 破坏其疏水相互作用与氢键网络[33]; 同时, 1540 cm^{-1} 处(反映 N-H 弯曲与 C-N 伸缩振动的酰胺 II 带)强度减弱, 暗示肽链展开及疏水基团暴露[34]。3300 cm^{-1} (O-H 伸缩振动)和 1400 cm^{-1} (C-O 伸缩振动)处的吸收增强, 可能与美拉德反应产物的积累相关。

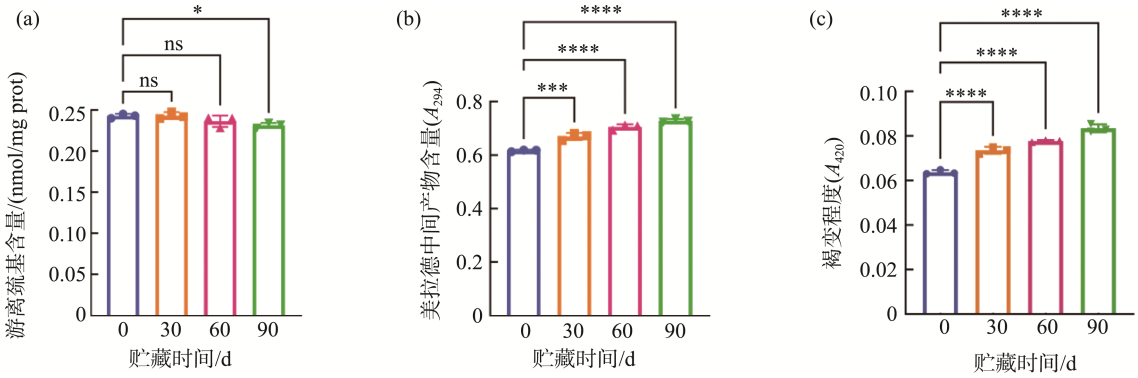
如图 3(b)所示, 采用内源荧光法测定蛋清粉在不同贮藏期下的荧光强度。可以看出, 与 0 d 样品相比, 蛋清粉的内源性荧光强度其值随贮藏时间的延长而随之升高。其中, 贮藏 90 d 的蛋清粉样品荧光强度最高。荧光光谱显示经过加速贮藏后, 观察到荧光强度显著增加, 这种增强与 Amadori 产物和早期美拉德中间体的初始积累相吻合, 这些产物因其共轭双键结构而具有强荧光特性。与此同时, 色氨酸的固有荧光峰出现轻微红, 这表明色氨酸残基因蛋白质展开而部分暴露, 该展开可能由轻微氧化诱导[35]。而且, 美拉德反应特异性波段的荧光强度激增, 这表明形成了高级糖基



注: 不同字母表示组间具有显著性差异(P<0.05)。***表示具有强极显著性差异, P<0.001; ****表示具有极高显著性差异, P<0.0001。图 2、7 同。

图 1 贮藏期间蛋清粉色泽、起泡性、泡沫稳定性及溶解度变化分析(n=3)

Fig.1 Analysis of color, foaming properties, foam stability and solubility of egg white powder during storage (n=3)



注: ns 表示无显著性差异, P>0.05。*表示具有显著性差异, P<0.05; 图 7 同。

图 2 贮藏期间蛋清粉的游离巯基含量、美拉德中间产物含量及褐变程度分析(n=3)

Fig.2 Free thiol content, Maillard intermediate content and degree of browning analysis egg white powder during storage (n=3)

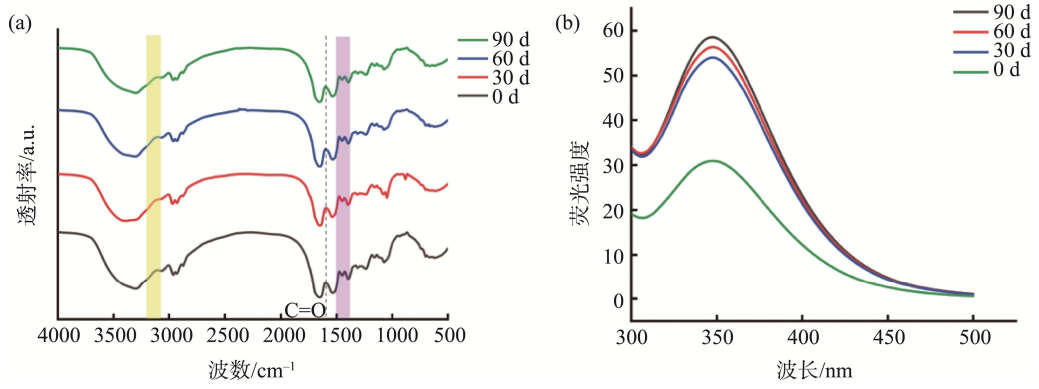


图 3 贮藏期间蛋清粉的二级结构(a)和荧光强度变化(b) (n=3)

Fig.3 Secondary structure (a) and fluorescence intensity changes (b) of egg white powder during storage (n=3)

化中间体和荧光杂环化合物。色氨酸荧光峰继续向红移, 蛋清粉的发酵过程产生的苯乙醇等物质具有弱荧光特性, 其发射波长与美拉德产物叠加[36], 反映了蛋白质构象的进一步变化以及展开的蛋白质链之间疏水相互作用的增强[37]。

2.4 贮藏过程中蛋清粉的微观结构分析

扫描电子显微镜揭示了蛋清粉(蛋清粉)颗粒在 90 d 加速贮藏期间发生的显著形态变化, 直接呈现了结构劣变过程。第 0 d 蛋清粉颗粒形态相对均匀。颗粒主要呈球形准球形, 大多数颗粒表面光滑且边界清晰(图 4)。其粒径分布均匀, 并保持了良好的流动性。这些特征与喷雾干燥蛋清粉的原本特性一致[38]。加速贮藏 30 d 后, 检测到表面开始变化。颗粒光滑表面转为轻微粗糙, 伴随细微凸起与凹陷。相邻颗粒间出现初步黏附现象, 但整体结构完整性基本维持。这种初始聚集可能源于蛋白质构象转变的早期阶段—疏水基团暴露促进了弱分子间相互作用[39]。至第

60 d, 表面形态呈现明显粗糙化, 伴随裂纹与孔隙形成。聚集体强度显著增强, 表现为颗粒簇聚形成边界模糊的大型团聚体。第 90 d 观察的现象为广泛的团聚作用形成不规则聚集体, 呈现无定形致密区。此类聚集体的形成通过阻碍水分渗透和颗粒解离, 损害了功能特性[40]。这种微观结构随贮藏时间延长劣变的现象并非蛋清粉所独有。在其他粉状食品中也有类似的现象报道, 例如大豆粉粉在不同温度下储存四周后随时间依赖性结块, 贮藏后, 颗粒明显聚集, 形成密集的簇, 个体边界不明显。这种视觉变化表明贮藏过程中发生了散装粉末团聚[41]。酵母细胞可吸附于蛋清粉颗粒表面, 诱导更多颗粒附着; 酵母发酵产生的多糖类代谢物可能在颗粒表面形成黏性薄膜, 促进颗粒间黏连[42]。

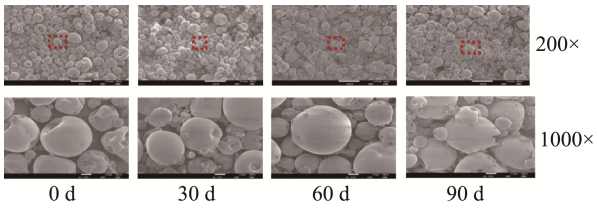


图 4　贮藏期间蛋清粉的微观结构分析

Fig.4　Microstructural analysis of egg white powder during storage

2.5　贮藏期间下蛋清粉样品的 GC-IMS 分析

图 5(a)~(b)所示, 显示了蛋清粉样品中检测到的挥发性成分的三维地形图和二维俯视图。横轴表示保留时间(retention time, RT), 反映色谱柱内挥发性化合物分离的时间分布特征。纵轴对应离子迁移时间(transition time, DT), 该参数捕捉因分子结构、碰撞截面等内在特性导致的离子迁移率差异。结合这两项参数可实现挥发性化合物的空间定位。信号强度通过色彩梯度呈现: 白色代表较低强度, 红色则表示较高强度。多数信号出现在 200~650 s 的保留时间范围内。图 5(b)所示, 在贮藏时间线上检测到信号强度显著差异及挥发性化合物组成的转变。此外, 多数挥发性化合物在贮藏期间丰度增加, 表明持续发生氧化降解和美拉德反应[43]。尽管各贮藏时间点挥发性化合物类型相对稳定, 但离子峰特征(如峰值强度和颜色)的变化表明化合物浓度存在差异, 这与文献[44]报道一致。

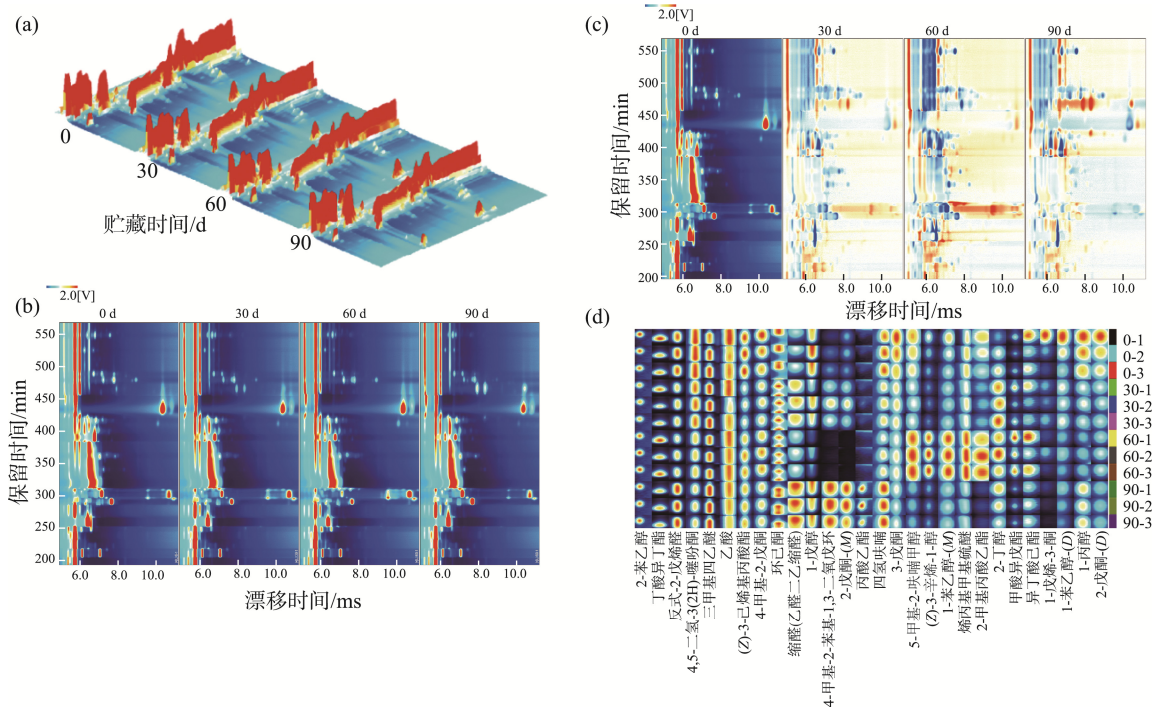
采用差异比较模型评估了蛋清粉样品间的挥发性化合物香气指纹图谱。以第 0 d 样品的香气地形图为基准, 通过从该基准图中减去其他样品数据生成差异图。白色区域表示化合物浓度与基准相当; 红色区域表示浓度较高, 蓝色区域则表示浓度较低。如图 5(c)所示, 经 90 d 贮藏的样品中挥发信号呈上升趋势, 并且随着时间的延长, 增加程度更加明显。红色区域扩张即为明证。这些变化可能源于热驱动的化学反应, 包括脂质氧化、微生物代谢、蛋白质变性、氧化降解及美拉德反应[45]。

挥发性化合物的种类和浓度通常直接影响样品中特征风味的形成。如表1所示, 共鉴定出28种VOCs, 包括7种酮类、8种醇类、2种醛类、6种酯类、2种芳香族化合物、2种醚类以及1种酸类。图5(d)展示了蛋清粉加速贮藏过程中挥发性物质信号的Gallery指纹图谱。化合物信号强度通过颜色变化体现: 白色表示低强度信号, 红色表示高强度信号。挥发性物质含量由信号点的不同颜色表示, 颜色越亮代表含量越高。通过比较不同样品中信号的强度, 可以确定蛋清粉储存过程中不同时间挥发性物质的变化。为比较不同样品间挥发性成分的相对变化, 采用峰面积半定量法。如图5(d)所示, 加速存储后的蛋清粉样品中出现了大部分高强度信号点。其中, 与0 d相比, 2-丁醇、缩醛(乙醛二乙缩醛)、2-戊酮-(*M*)、4-甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环、1-戊烯-3-酮和1-戊醇在加速贮藏30 d后明显富集。加速贮藏60 d后, 与0 d相比, 样品中5-甲基-2-呋喃甲醇、(*Z*)-3-己烯基丙酸酯、1-苯乙醇-(*M*)、烯丙基甲基硫醚、2-甲基丙酸乙酯在加速贮藏60 d后明显富集。与0 d相比, 四氢呋喃、丙酸乙酯、2-戊酮-(*M*)、丙酸乙酯、4-甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环、1-戊醇在加速贮藏90 d后明显富集。储存结束时, 在蛋清粉样品中检测到许多不饱和醛和杂环化合物。不饱和醛被认为是多不饱和脂肪酸氧化和降解过程中产生的典型次产物。杂环化合物主要来源于美拉德反应中氨基酸和还原糖之间的反应[46]。这些挥发物通常与气味特征有关, 例如“脂肪”“鱼腥味”“烧焦”“坚果味”和“青草味”。这些特征性挥发物的积累进一步证实了在蛋清粉储存过程中发生了显著的蛋白质氧化和美拉德反应。与酵母发酵过程中产生的“酒腥味”“异常果香味混合”, 形成哈败和发酵复合异味[47]。

2.6　贮藏期间蛋清粉正交偏最小二乘判别分析模型的评估与分析

为更直观地分析蛋清粉贮藏后的风味差异, 对 4 个贮藏时间点采集的样本进行了正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)分析。OPLS-DA 是一种基于降维的多维向量分析方法。但不同于主成分分析(principal component analysis, PCA), OPLS-DA 属于监督学习方法, 能够通过预定义分类突出组间差异[48]。如图 6(a)所示, OPLS-DA 分析成功将不同贮藏周期的蛋清粉样本聚类为 4 个独立簇。在评分图中, 0 d 和 60 d 贮藏样本聚类于 Y 轴右侧, 30 d 和 90 d 贮藏样本则聚类于左侧。如图 6(b)所示, OPLS-DA 模型的解释参数 R^2X、R^2Y 和 Q^2 值分别为 0.945 和 0.884, 表明模型具有优异的稳定性和预测能力[10]。

变量重要性投影(variable importance projection, VIP)在评估挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)对样本风味特征的区分能力中至关重要, VIP大于1的物质被视为关键差异因子[49]。图6(c)显示有13种挥发性



注: (a)三维地形图; (b)二维俯视图; (c)香气指纹图谱; (d) Gallery 指纹图谱。

图 5 贮藏期间蛋清粉的 GC-MIS 分析(n=3)

Fig.5 GC-MIS analysis of egg white powder during storage (n=3)

表 1 蛋清粉中 VOCs 的鉴定

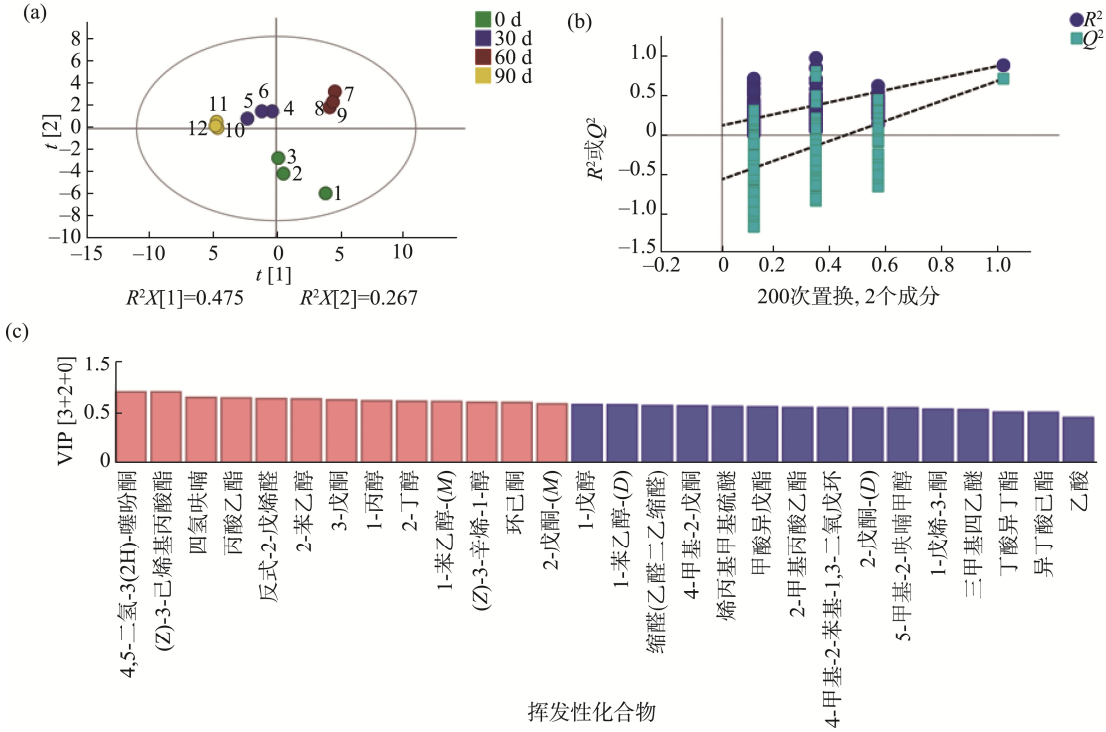
Table 1 Identification of VOCs in egg white powder samples

计数	化合物	CAS 号	分子式	分子量	RI	RT/s	DT/s	峰面积			
								0 d	30 d	60 d	90 d
1	丁酸异丁酯	C-539902	$C_8H_{16}O_2$	144.2	959.0	432.936	1.81338	952.98±28.32	589.97±20.01	824.55±19.68	441.62±32.77
2	异丁酸己酯	C-2349077	$C_{10}H_{20}O_2$	172.3	1149.3	770.775	2.05656	255.02±20.80	583.01±39.51	954.58±23.32	117.04±29.95
3	(*Z*)-3-己烯基丙酸酯	C-33467742	$C_9H_{16}O_2$	156.2	1096.4	654.615	1.35033	832.82±27.51	987.33±24.97	221.87±23.88	976.62±26.77
4	2-苯乙醇	C-60128	$C_8H_{10}O$	122.2	1138.7	745.916	1.29606	612.76±15.92	885.29±24.66	973.54±26.19	938.94±27.86
5	(*Z*)-3-辛烯-1-醇	C-3391-86-4	$C_8H_{16}O$	128.2	1057.2	579.929	1.38024	969.96±34.24	652.80±9.76	226.07±18.26	42.09±14.63
6	2-戊酮-(*M*)	C-107879	$C_5H_{10}O$	86.1	1023.6	522.659	1.08778	108.14±17.42	706.72±25.84	311.41±25.74	996.36±3.24
7	3-戊酮	C-96220	$C_5H_{10}O$	86.1	995.2	478.950	1.3624	947.00±30.40	782.64±32.61	292.03±16.09	869.92±21.71
8	4-甲基-2-戊酮	C-108101	$C_6H_{12}O$	100.2	1001.8	488.540	1.17341	654.71±36.96	808.23±25.90	267.25±28.48	992.92±7.07
9	2-戊酮-(*D*)	C-107879	$C_5H_{10}O$	86.1	934.8	404.719	1.09304	620.63±28.36	963.61±36.82	797.98±36.18	550.53±24.24
10	4,5-二氢-3(2H)-噻吩酮	C-17679851	C_4H_6OS	102.2	923.9	392.643	1.19296	940.60±32.86	797.97±37.65	788.92±20.45	640.93±42.08
11	1-戊烯-3-酮	C-1629589	C_5H_8O	84.1	1038.2	546.789	1.32764	780.44±25.81	903.82±26.45	698.85±35.81	610.83±8.53
12	1-苯乙醇-(*M*)	C-98851	C_8H_8O	120.2	1039.2	548.565	1.19079	290.22±29.68	699.81±28.17	826.85±9.28	796.59±5.89
13	5-甲基-2-呋喃甲醇	C-3857258	$C_6H_8O_2$	112.1	994.7	478.240	1.26247	927.76±28.52	319.88±2.88	250.15±24.31	988.26±22.29
14	四氢呋喃	C-109999	C_4H_8O	72.1	892.7	359.967	1.22772	286.85±16.63	515.99±22.28	45.14±13.61	971.64±30.53
15	缩醛(乙醛二乙缩醛)	C-105577	$C_6H_{14}O_2$	118.2	934.2	404.008	1.12997	148.71±20.91	719.09±37.90	82.87±15.02	739.53±13.73
16	1-苯乙醇-(*D*)	C-98851	$C_8H_{10}O$	122.2	1055.8	577.334	1.18645	737.68±21.96	394.44±23.54	973.16±35.45	26.83±16.17

表 1(续)

计数	化合物	CAS#	分子式	分子量	RI	RT/s	DT/s	峰面积			
								0 d	30 d	60 d	90 d
17	2-丁醇	C-78922	$C_4H_{10}O$	74.1	1038.8	547.854	1.16472	211.64 ± 26.76	729.36 ± 28.35	599.03 ± 34.10	355.28 ± 14.33
18	1-丙醇	C-71238	C_3H_8O	60.1	1001.5	488.185	1.25161	939.11± 30.29	306.11± 29.33	304.78± 21.01	83.67± 10.25
19	4-甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环	C-2568254	$C_{10}H_{12}O_2$	164.2	984.7	465.098	1.4558	266.89± 59.01	696.48± 47.3	235.42± 25.46	996.60± 5.89
20	反式-2-戊烯醛	C-1576870	C_5H_8O	84.1	754.6	292.387	1.34059	507.78± 21.84	22.10± 8.12	967.78± 33.06	62.40± 17.95
21	乙酸	C-64197	$C_2H_4O_2$	60.1	583.5	210.676	1.07039	731.65± 20.68	288.05± 32.76	957.90± 20.39	29.29± 9.92
22	甲酸异戊酯	C-110452	$C_6H_{12}O_2$	116.2	761.8	296.068	1.6722	882.32± 27.05	486.04± 26.27	940.74± 24.84	386.66± 23.86
23	烯丙基甲基硫醚	C-6278218	C_4H_8S	88.2	664.0	248.219	1.0581	823.51± 26.45	205.41± 19.69	187.61± 16.11	961.46± 26.31
24	1-戊醇	C-71410	$C_5H_{12}O$	88.1	773.3	301.957	1.25154	729.84± 51.83	839.31± 19.03	397.26± 27.72	859.92± 44.5
25	环己酮	C-108941	$C_6H_{10}O$	98.1	1295.3	1210.688	1.161	238.30± 16.72	832.69± 28.55	951.21± 25.18	401.81± 24.56
26	三甲基四乙醚	C-1634044	$C_5H_{12}O$	88.1	685.8	259.481	1.11891	960.25± 29.10	302.03± 16.10	411.58± 26.17	34.91± 9.95
27	丙酸乙酯	C-105373	$C_5H_{10}O_2$	102.1	950.3	422.559	1.45857	105.92± 12.76	514.33± 31.56	496.71± 20.77	954.00± 24.11
28	2-甲基丙酸乙酯	C-97621	$C_6H_{12}O_2$	116.2	995.6	479.427	1.56326	278.57± 25.75	183.03± 21.55	914.28± 34.57	185.71± 11.13

注: RI 为在 C_{18} 色谱柱中以正酮 C4~C9 为外标计算的保留指数。



注: (a)载荷散点图; (b)随机置换检验; (c) VIP 值。

图 6　贮藏期间蛋清粉的 OPLS-DA 模型的评估与分析(n=3)

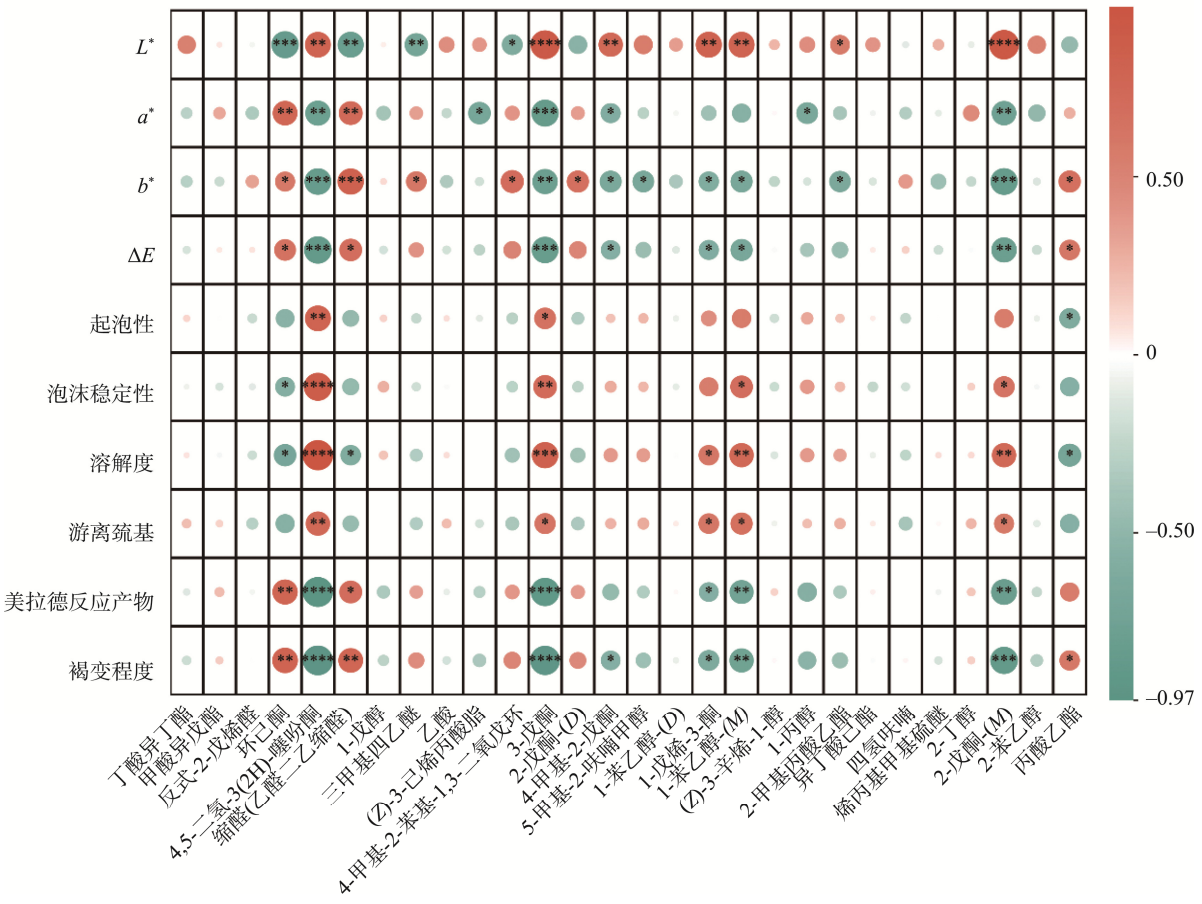
Fig.6　Evaluation and analysis of OPLS-DA models for egg white powder during storage (n=3)

VOCs 超过该阈值, 包括: 4,5-二氢-3(2H)-噻吩酮、(*Z*)-3-己烯基丙酸酯、四氢呋喃、丙酸乙酯、反式-2-戊烯醛、2-苯乙醇、3-戊酮、1-丙醇、2-丁醇、1-苯乙醇-(*M*)、(*Z*)-3-辛烯-1-醇、环己酮、2-戊酮-(*M*)。上述大部分关键挥发性化

合物在储存后在蛋清粉样品中明显富集，其生成与多种化学反应途径密切相关。例如，3-戊酮和 2-戊酮都是常用于评估氧化程度的重要挥发性标志物。反式-2-戊烯醛和 4-甲基-2-苯基-1,3-二氧戊环是由于美拉德反应产生的[50]。发酵过程是风味物质形成的关键途径。其中，蛋白质降解所释放的游离氨基酸作为关键前体，可经脱羧、脱氨等一系列代谢反应，转化为醛类、酮类等小分子挥发性风味化合物。这些物质对发酵产品的风味轮廓具有核心贡献[51]。这些挥发性物质通常具有感官特征，例如“脂肪味”“青草味”和“烧焦味”。这些 VOCs 在区分贮藏的蛋清粉样品时起着关键作用。

2.7 贮藏期间蛋清粉挥发性化合物和品质的相关性分析

为明确贮藏时间对蛋清粉风味品质、颗粒外观和理化结构的影响，进行了 Pearson 相关性分析。如图 7 所示，环己酮与颜色参数 a^*、美拉德反应产物和褐变程度呈极显著(P<0.01)正相关，与颜色参数 b^*和△E 显著正相关(P<0.05)，与泡沫稳定性、溶解度呈显著负相关(P<0.05)，与颜色参数 L^*呈强极显著(P<0.001)负相关，相关系数达到了 0.77、0.79、0.80、0.60、0.66、–0.55、–0.68、–0.86。4,5-二氢-3(2H)-呋喃酮与颜色参数 L^*、起泡性、游离巯基呈极显著(P<0.01)正相关，与泡沫稳定性和溶解度呈极高显著(P<0.0001)正相关，与颜色参数 b^*和△E 强极显著负相关(P<0.001)，与颜色参数 a^*呈极显著(P<0.01)负相关，与美拉德反应产物和褐变程度呈极高显著负相关(P<0.0001)，相关系数达到了 0.81、0.81、0.79、0.89、0.98、–0.84、–0.87、–0.79、–0.97、–0.96。缩醛(乙醛二乙缩醛)与颜色参数 a^*和褐变程度呈极显著(P<0.01)正相关、颜色参数 b^*呈强极显著(P<0.001)正相关，与美拉德反应产物和△E 显著正相关(P<0.05)，与溶解度呈显著负相关(P<0.05)，与颜色参数 L^*呈极显著(P<0.01)负相关，相关系数达到了 0.74、0.77、0.83、0.70、0.69、–0.61、–0.82。丙酸乙酯与颜色参数 b^*、△E 和褐变程度显著正相关(P<0.05)，与起泡性、溶解度呈显著负相关(P<0.05)，相关系数达到了 0.68、0.62、0.61、–0.57、–0.71。环己酮、缩醛(乙醛二乙缩醛)和丙酸乙酯这类化合物通常源自脂质氧化的次级反应或美拉德反应的复杂支路。而缩醛(乙醛二乙缩醛)和丙酸乙酯则可能由美拉德反应生成的醛类与醇类进一步反应生成。它们的共同特征是含量越高，蛋清粉的颜色越偏向红黄、



注：橙色区域表示正相关，绿色区域表示负相关。**表示具有极显著性差异，P<0.01。

图 7 贮藏期间蛋清粉挥发性化合物和品质的相关性分析

Fig.7 Correlation analysis between volatile compounds and quality of egg white powder during storage

整体褐变越严重, 同时其泡沫稳定性和溶解度也越差。这些反应会消耗蛋白质中的游离氨基(如赖氨酸残基), 并促使蛋白质分子通过二硫键等共价键交联聚集。蛋白质聚集后, 溶解度自然下降; 而严重交联的蛋白质无法在气-液界面灵活展开并形成牢固的薄膜, 从而导致泡沫稳定性降低[52]。颜色的加深可能是美拉德反应晚期产生褐色聚合物类黑素的体现。3-戊酮与颜色参数 L^*呈极高显著(P<0.0001)正相关, 与起泡性和游离巯基呈显著(P<0.05)正相关, 与泡沫稳定性呈极显著(P<0.01)正相关, 与溶解度呈强极显著(P<0.001)正相关, 与颜色参数 a^*和△ E 强极显著负相关(P<0.001), 与颜色参数 b^*呈极显著(P<0.01)负相关, 与美拉德反应产物和褐变程度呈极高显著负相关(P<0.0001), 相关系数达到了 0.92、0.66、0.63、0.72、0.83、–0.86、–0.84、–0.79、–0.91、–0.95。4-甲基-2-戊酮与颜色参数 L^*呈极显著(P<0.01)正相关, 与颜色参数 b^*、颜色参数 a^*、△ E 和褐变程度呈显著(P<0.05)负相关, 相关系数达到了 0.75、0.3、0.38、–0.67、–0.60、–0.58、–0.53。1-戊烯-3-酮与颜色参数 L^*呈显著正相关(P<0.05), 与溶解度和游离巯基呈显著(P<0.05)正相关, 与颜色参数 b^*、△ E、美拉德反应产物和褐变程度呈显著负相关(P<0.05), 相关系数达到了 0.82、0.61、0.62、–0.36、–0.14、–0.59、–0.63。2-戊酮-(M)与颜色参数 L^*呈极高显著(P<0.0001)正相关, 与溶解度呈极显著(P<0.01)正相关, 与泡沫稳定性和游离巯基呈显著(P<0.05)正相关, 与颜色参数 b^*和褐变程度强极显著负相关(P<0.001), 与颜色参数 a^*、△ E 和美拉德反应产物呈极显著(P<0.01)负相关, 相关系数达到了 0.95、0.75、0.64、0.75、–0.85、–0.87、–0.76、–0.79、–0.81。4,5-二氢-3(2H)-呋喃酮、3-戊酮、4-甲基-2-戊酮和 2-戊酮-(M)等酮类物质很多是美拉德反应中期 Strecker 降解的典型产物。它们的存在与蛋清粉明亮的色泽、良好的溶解度和出色的泡沫稳定性紧密相连。这看似矛盾, 实则揭示了反应程度与控制的重要性。这些酮类物质的出现, 意味着美拉德反应可能被控制在了一个适中的、非过度的阶段[53]。在此阶段, 可能反映了它们所代表的化学反应路径对蛋白质氧化还原状态的积极影响。1-苯乙醇-(M)与颜色参数 L^*和溶解度呈极显著(P<0.01)正相关, 与泡沫稳定性和游离巯基呈显著(P<0.05)正相关, 与颜色参数 b^*和△ E 显著负相关(P<0.05), 与美拉德反应产物和褐变程度呈极显著负相关(P<0.01), 相关系数达到了 0.56、0.37、0.69、0.67、–0.67、–0.68、–0.74、–0.95。此外, 1-苯乙醇-(M)可能来源于蛋清粉制备过程中的酵母发酵。酵母利用蛋清中残留的碳水化合物时, 会对苯丙氨酸进行代谢, 经过脱氨、脱羧生成苯乙醛, 并进一步还原为具有玫瑰香气的 1-苯乙醇。该过程是蛋清粉贮藏后期“发酵味”的主要来源之一。综上所述, 这些结果表明, 蛋清粉的风味品质和理化结构之间存在显著的相互关系, 而且发酵可能可以优化蛋清粉的不同性质。因为酵母发酵产物(如醇类、酯类及有机酸)对加速贮藏蛋清粉的品质调控是一个多维度协同作用网络: 在理化性质上, 其通过消耗游离葡萄糖有效抑制美拉德褐变, 同时降低体系 pH 以维持蛋白质的溶解度[54]; 在蛋白质结构层面, 发酵诱导蛋白质二级结构向 β-折叠转变并加速分子聚集, 同时代谢产生的活性羰基化合物可促进蛋白质共价交联, 从而奠定其功能劣变的结构基础; 在挥发性成分方面, 发酵过程代谢会清除一些不良风味醛类, 并通过酯化等反应生成新的愉悦风味酯类、醇类, 同时还可能改变风味前体库的组成[55]。

3　讨论与结论

本研究采用综合分析方法, 全面阐明了蛋清粉在加速贮藏(0~90 d)期间品质的多重劣变机制。研究发现, 随着贮藏时间延长, 蛋清粉的品质发生了显著变化。L^*持续降低 6.66%。美拉德反应增强, 其特征产物不断积累, A_{294} 增加了 18.08%, A_{420} 价值增加 30.93%, 造成这些现象的主要原因是加速储存过程中蛋清粉内部发生的强烈氧化反应, 包括蛋白质氧化。此外, 加速贮藏导致蛋清粉产生大量醛、酮、酯和杂环挥发性化合物。筛选后, 鉴定出 17 种挥发性化合物作为关键差异挥发物, 可区分不同贮藏期的蛋清粉样品。需特别说明的是, 本研究基于加速贮藏条件所得结论, 其在实际贮藏场景中的普适性, 以及试点规模生产中的工业适配性, 仍需通过进一步实验验证。综合考虑, 对于采用类似本研究中蛋清粉原料与工艺的产品, 在低温贮藏下, 可能为实现最佳风味与功能品质, 保守建议贮藏周期不宜超过 18~24 个月, 且需在前 6~8 个月内使用以获得更佳的应用性能。后续研究将重点考虑包装材料对蛋清粉贮藏稳定性的影响, 其可能在实际贮藏与运输过程中对品质变化具有关键调控作用, 在后续研究方向中, 可系统考察不同包装材料(如铝箔复合膜、高阻隔聚乙烯、真空包装、充氮包装等)对蛋清粉贮藏期间关键劣变标志物的抑制效果, 并综合评估其经济性与工业适用性。有望为开发兼具长期贮藏稳定性与终端应用适配性的高价值蛋清粉衍生物提供关键理论依据与实践策略, 助力蛋清粉产业向高品质、长货架期方向升级。

参考文献

[1] 赵媛, 苏宇杰, 杨严俊. 全蛋粉喷雾干燥工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(15): 243–246.
ZHAO Y, SU YJ, YANG YJ. Study on spray drying process of whole egg powder [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(15): 243–246.

[2] JENFA MD, ADELUSI OA, ADERINOYE A, *et al*. Physicochemical compositions, nutritional and functional properties, and color qualities of sorghumorange-fleshed sweet potato composite flour [J]. Food Science & Nutrition, 2024, 12(4): 2364–2378.

[3] 胥伟, 迟玉杰, 孙强. 蛋清粉凝胶性与凝胶稳定性的研究[J]. 中国家禽, 2012, 34(2): 22–24.

XU W, CHI YJ, SUN Q. Study on gelatinous properties and gel stability of egg white powder [J]. Chinese Poultry, 2012, 34(2): 22–24.

[4] TIAN X, WANG J, MA Z, *et al.* Combination of an E-nose and an E-tongue for adulteration detection of minced mutton mixed with pork [J]. Journal of Food Quality, 2019, 2019: 1–10.

[5] ZHANG T, TANG Y, GE H, *et al*. Storage impact on egg white powder' s physical and functional properties [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(8): 3799–3811.

[6] 罗永康, 张爱荣. 糖基化反应改善蛋白质功能特性的研究进展[J]. 食品科技, 2004(7): 4–6, 10.
LUO YK, ZHANG AIR. Research progress on glycosylation reactions for improving protein functional properties [J]. Food Science and Technology, 2004(7): 4–6, 10.

[7] JAFARI Z, GOLI M, TOGHYANI M. The effects of phosphorylation and microwave treatment on the functional characteristics of freeze-dried egg white powder [J]. Foods, 2022, 11(17): 2711.

[8] RAO Q, ROCCA-SMITH JR, SCHOENFUSS TC, *et al*. Accelerated shelf-life testing of quality loss for a commercial hydrolysed hen egg white powder [J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 464–472.

[9] PÉREZ-REYES ME, TANG J, ZHU M, *et al*. The influence of elevated temperatures and composition on the water activity of egg powders [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(4). DOI: 10.1111/jfpp.15269

[10] YU Y, SONG J, JIANG J, *et al*. Analysis of the mechanism of quality deterioration of egg yolk powder during storage from a multi-dimensional perspective [J]. Food Chemistry, 2025, 495: 146435.

[11] 胥伟, 向涛, 王海滨, 等. 不同干燥方式对蛋黄粉理化性质的影响[J]. 中国家禽, 2014, 36(4): 24–27.
XU W, XIANG T, WANG HB, *et al*. Effects of different drying methods on the physicochemical properties of egg yolk powder [J]. Chinese Poultry, 2014, 36(4): 24–27.

[12] 于滨, 王喜波. 热改性蛋清粉的贮藏稳定性[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(3): 90–94.
YU B, WANG XB. Storage stability of thermally modified egg white powder [J]. Food and Fermentation Industry, 2012, 38(3): 90–94.

[13] YU Y, GUAN S, LI X, *et al*. Physicochemical and functional properties of egg white peptide powders under different storage conditions [J]. Journal of Food Science and Technology, 2023, 60(2): 732–741.

[14] MA S, ZHAO S, ZHANG Y, *et al*. Quality characteristic of spray-drying egg white powders [J]. Molecular Biology Reports, 2013, 40(10): 5677–5683.

[15] LUAN H, ZHU W, LI Y, *et al*. Preparation and flavor characteristics of alaska pollock frame seasoning powder by solid-phase maillard reaction [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2019, 29(1): 15–27.

[16] ZHANG T, YUAN Y, CHAI J, *et al*. How does dextran sulfate promote the egg white protein to form transparent hydrogel?the gelation mechanism and molecular force changes [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107901.

[17] CHEN R, JIN H, PAN J, *et al*. Underlying mechanisms of egg white thinning in hot spring eggs during storage: Weak gel properties and quantitative proteome analysis [J]. Food Research International, 2023, 172: 113157.

[18] LU X, YE X, HU Z, *et al*. The morphology of stigma of Asteraceae observed by scanning electron microscopy [J]. Microscopy Research and Technique, 2022, 85(6): 2292–2304.

[19] GENG Y, LIN S, WANG R, *et al*. Origin-dependent quality traits of *Stropharia rugosoannulata*: A comprehensive analysis of nutritional, aroma, and taste biomarkers [J]. Food Bioscience, 2025, 72: 107486.

[20] 赵婧如, 佘珍云, 侯丹婷, 等. 猕猴桃淀粉部分替代小麦粉对饼干品质属性和贮藏特性的影响[J]. 食品科学, 2025, 46(24): 115–124.
ZHAO JR, SHE ZY, HOU DT, *et al*. Effects of partial replacement of wheat flour with kiwifruit starch on quality attributes and storage characteristics of biscuits [J]. Food Science, 2025, 46(24): 115–124.

[21] LI MY, XIAO Y, ZHONG K, *et al*. Characteristics and chemical compositions of Pingwu Fuzhuan brick-tea, a distinctive post-fermentation tea in Sichuan province of China [J]. International Journal of Food Properties, 2019, 22(1): 878–889.

[22] SAROJ R, MALIK M A, KAUR D. Effect of solid-state yeast fermentation on the physicochemical properties, antioxidant and anti-nutritional activity of wheat bran [J]. Cereal Research Communications, 2025, 53(3): 1659–1675.

[23] YAN Z, LIU J, LI C, *et al*. Heteroprotein complex coacervation of ovalbumin and lysozyme: Phase behavior, microstructure and processing properties [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 144: 109013.

[24] GAO LL, LI YQ, WANG ZS, *et al*. Physicochemical characteristics and functionality of tree peony (*Paeonia suffruticosa* Andr.) seed protein [J]. Food Chemistry, 2018, 240: 980–988.

[25] XIAO Y, SUN M, ZHANG Q, *et al*. Effects of *Cordyceps militaris* (L.) Fr. fermentation on the nutritional, physicochemical, functional properties and angiotensin I converting enzyme inhibitory activity of red bean [*Phaseolus angularis* (Willd.) W.F. wight.] flour [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(4): 1244–1255.

[26] MOURE A, SINEIRO J, DOMÍNGUEZ H, *et al*. Functionality of oilseed protein products: A review [J]. Food Research International, 2006, 39(9): 945–963.

[27] GARCÍA-ARTEAGA V, LEFFLER S, MURANYI I, *et al*. Sensory profile, functional properties and molecular weight distribution of fermented pea protein isolate [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 1–10.

[28] YANG X, LI Y, LI S, *et al*. Effects of ultrasound pretreatment with different frequencies and working modes on the enzymolysis and the structure characterization of rice protein [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 38: 19–28.

[29] 常荣, 韦诚, 段珍珍, 等. 发酵对酸肉蛋白质结构的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(12): 182–189.
CHANG R, WEI C, DUAN ZZ, *et al*. Effects of fermentation on the protein structure of pickled meat [J]. Food Science, 2019, 40(12): 182–189.

[30] LUO Y, TU Y, REN F, *et al*. Characterization and functional properties of Maillard reaction products of *β*-lactoglobulin and polydextrose [J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131749.

[31] 刘一江, 方芳. 高盐稀态酱油发酵过程褐变类型及影响褐变糖类的研究[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(2): 99–104.
LIU YJ, FANG F. Types of browning and influencing factors on browning sugars during fermentation of high-salt dilute soy sauce [J]. Food and Fermentation Industry, 2025, 51(2): 99–104.

[32] HE Y, WANG A, CHEN Z, *et al*. Effects of egg powder on the structure of

highland barley dough and the quality of highland barley bread [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 240: 124376.

[33] 王晓雯, 王灵娟, 王哲, 等. 发酵对蛋白质组成、结构与功能特性及风味影响的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(9): 314–320.
WANG XW, WANG LJ, WANG Z, *et al*. Research progress on the effects of fermentation on protein composition, structure, functional properties, and flavor characteristics [J]. Food and Fermentation Industry, 2024, 50(9): 314–320.

[34] 宋瑞晗, 马艳秋, 迟玉杰, 等. 蛋黄粉在加速贮藏过程中的脂质氧化及保质期预测[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 193–203.
SONG RH, MA YQ, CHI YJ, *et al*. Lipid oxidation and shelf life prediction of egg yolk powder during accelerated storage processes [J]. Food Science, 2023, 44(21): 193–203.

[35] JIANG M, CHEN P, WANG X, *et al*. Effect of ultrasonic vacuum drying on the structural characteristics of whole-egg protein powder [J]. LWT, 2024, 191: 115490.

[36] 张莉丽, 崔宪, 张功圣, 等. 植物乳杆菌发酵对豆粕蛋白结构的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 78–83.
ZHANG LL, CUI X, ZHANG GS, *et al.* Effects of lactobacillus plantarum fermentation on the structural properties of poybean meal protein [J]. Food Science, 2017, 38(14): 78–83.

[37] DONG L, LU X, ZENG X, *et al*. Regulation of ovalbumin allergenicity and structure-activity relationship analysis based on pulsed electric field technology [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 261: 129695.

[38] HU G, WANG X, BATOOL Z, *et al*. Enhanced egg white powder through liquid-state ultrasound-heating pretreatment: Properties and digestibility [J]. Food Chemistry, 2025, 468: 142533.

[39] ZHAO Q, HONG X, FAN L, *et al*. Solubility and emulsifying properties ofperilla protein isolate: Improvement by phosphorylation in the presence of sodium tripolyphosphate and sodium trimetaphosphate [J]. Food Chemistry, 2022, 382: 132252.

[40] 严建刚, 马永轩, 李翠华, 等. 过热和湿热蒸汽对青稞粉的理化特性和贮藏稳定性的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(24): 255–263.
YAN JG, MA YX, LI CH, *et al*. Effects of superheated wet steam on the physicochemical properties and storage stability of tibetan barley flour [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(24): 255–263.

[41] ZHANG H, ZHANG T, ZHANG X, *et al*. Powder-level mechanisms of soy protein isolate functional deterioration during storage: The interplay of aggregation and oxidative stress [J]. Food Chemistry, 2025, 495(Pt2): 146513.

[42] NI H, RAIKOS V. Lactic-acid bacteria fermentation-induced effects on microstructure and interfacial properties of oil-in-water emulsions stabilized by goat-milk proteins [J]. LWT, 2019, 109: 70–76.

[43] RONG Y, XIE J, YUAN H, *et al*. Characterization of volatile metabolites in Pu-erh teas with different storage years by combining GC-E-Nose, GC-MS, and GC-IMS [J]. Food Chemistry: X, 2023, 18: 100693.

[44] WANG M, FENG L, LI J, *et al*. Analyzing the effect of different storage times and different processes on the volatile components in Shenling Baizhu powder by HS-GC-IMS combined with multivariate statistics [J]. Analytical Methods, 2025, 17(7): 1546–1557.

[45] XU J, ZHANG Y, HU C, *et al*. The flavor substances changes in Fuliang green tea during storage monitoring by GC-MS and GC-IMS [J]. Food Chemistry: X, 2024, 21: 101047.

[46] 王峥, 闫孟婷, 郑倩娜, 等. 炒制对青稞糌粑粉品质及贮藏稳定性的影响[J]. 中国调味品, 2023, 48(9): 11–17.
WANG Z, YAN MT, ZHENG QN, *et al*. Effects of roasting on the quality and storage stability of tibetan barley tsampa powder [J]. Chinese Condiments, 2023, 48(9): 11–17.

[47] 陈柏宇, 龚师芫, 林海生, 等. 马氏珠母贝酶解产物品质改良工艺优化[J]. 中国酿造, 2023, 42(2): 95–101.
CHEN BY, GONG SY, LIN HS, *et al*. Optimization of quality improvement process for enzymatic hydrolysis products of pecten sinensis [J]. China Brewing, 2023, 42(2): 95–101.

[48] SUN A, LI Y, GUO F, *et al*. Dynamic changes of volatile compounds during the processing of egg white powder based on GC-IMS investigation [J]. Food Chemistry, 2025, 481: 144008.

[49] ZHU D, ZHENG X, DONG H, *et al*. Effects of storage on volatile organic components and physiological properties of different storage-tolerant rice varieties [J]. Food Chemistry: X, 2025, 25: 102134.

[50] 杨平, 何天鹏, 宋焕禄. 蛋黄粉中关键香气活性物质分析及其在储藏过程中的香气变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(6): 265–270.
YANG P, HE TP, SONG HL. Analysis of key aroma compounds in egg yolk powder and their aroma changes during storage [J]. Food Industry Science and Technology, 2018, 39(6): 265–270.

[51] FENG L, TANG N, LIU R, *et al*. The relationship between flavor formation, lipid metabolism, and microorganisms in fermented fish products [J]. Food & Function, 2021, 12(13): 5685–5702.

[52] 黄波, 周毛毛, 王子源, 等. 官能团对起泡性能和泡沫稳定性影响的研究[J]. 矿业科学学报, 2022, 7(3): 371–380.
HUANG B, ZHOU MM, WANG ZY, *et al*. Study on the influence of functional groups on foaming properties and foam stability [J]. Journal of Mining Science, 2022, 7(3): 371–380.

[53] 郑美华, 高然, 李玉霜, 等. 虾蟹漂烫汁酶解液美拉德反应工艺优化及其挥发性物质分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(16): 140–149.
ZHENG MH, GAO R, LI YS, *et al*. Optimization of maillard reaction process for enzymatic hydrolysis of shrimp and crab blanching juice and analysis of volatile compounds [J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(16): 140–149.

[54] WAHIUNY R, NAHARIAH N, HIKMNH H. Physicochemical characteristics of chicken egg whites by addition of red dragon fruit extract (*Hylocereus polyrhizus*) at different fermentation times [J/OL]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, [2026-01-11]. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/788/1/012121

[55] SAROJ R, MALIK MA, KAUR D. Effect of solid-state yeast fermentation on the physicochemical properties, antioxidant and anti-nutritional activity of wheat bran [J]. Cereal Research Communications, 2025. DOI: 10.1007/s42976-025-00652-5

(责任编辑: 韩晓红　安香玉)