

8种畜乳中糠氨酸的检测方法与影响因素研究进展

李珊^{1,2}, 刘慧敏^{1*}, 宋晓东³, 郑楠^{1,3}, 王加启¹

(1. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 农业农村部奶产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100193)

(2. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109)

(3. 国家市场监督管理总局重点实验室(乳品质量数智监控技术), 北京 100193)

摘要: 糠氨酸是美拉德反应早期的特异性产物, 可作为食品热处理强度的指示物。本文综述了牛、山羊、绵羊、水牛、驴、骆驼、牦牛、马等8种不同畜乳中糠氨酸的检测方法及影响因素。研究表明, 畜乳种类、热处理方式、储存条件及复原乳比例均显著影响糠氨酸的生成, 其中热处理强度是核心决定因素。同种畜乳的糠氨酸含量主要受加工条件控制, 不同畜乳对热处理的敏感性存在差异。未来应建立基于奶源种类和加工方式的糠氨酸分类评价体系, 为乳制品品质精准调控提供依据。

关键词: 不同畜乳; 热处理; 糠氨酸; 含量; 检测方法; 影响因素

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.5.0036

Research Progress on Detection Method and Influencing Factors of Furosine in Eight Different Types of Milk

LI Shan^{1,2}, LIU Huimin^{1*}, SONG Xiaodong³, ZHENG Nan^{1,3}, WANG Jiaqi¹

(1.Key Laboratory of Quality & Safety Control for Milk and Dairy Products of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Animal Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China) (2.College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China) (3.Key Laboratory of Dairy Quality Digital Intelligence Monitoring Technology, State Administration for Market Regulation, Beijing 100193, China)

Abstract: Furosine is a specific product at the early stage of Maillard reaction and serves as an indicator of heat treatment strength of food. This paper reviews the detection methods and influencing factors of furosine across eight different types of animal milk, including bovine, goat, sheep, buffalo, donkey, camel, yak, and horse milk. Studies indicate that the type of milk, heat treatment method, storage condition and proportion of recovered milk significantly affected the formation of furosine, and the heat treatment intensity was the core determinant. The furosine content of milk from the same breed was mainly controlled by processing conditions, whereas different types of animal milk exhibit varying sensitivities to heat treatment. In the future, furosine classification and evaluation system based on milk sources and processing methods should be established to provide basis for precise control of dairy product quality.

Keywords: different animal milk; heat treatment; furosine; content; detection method; influencing factors

糠氨酸(Furosine)最早于1966年3月24日被偶然发现, 研究人员通过离子交换色谱在加热的脱脂乳水解物中观察到一个未知峰, 当时将其命名为“化合物X”^[1,2]。后续研究通过标记实验确认了其由赖氨酸和葡萄糖反应生成, 并于不久后由Heyns和Finot等团队共同将其结构鉴定为 ϵ -N-(2-糠酰基-甲基)-L-赖氨酸, 最终命名为糠氨酸^[3,4]。在美拉德反应中, 糠氨酸又名呋嗪烷、呋嗪素是反应早期的特异性指标, 由赖氨酸的氨基与葡萄糖、乳糖和麦芽糖反应后生成Amadori化合物进而酸水解产生^[5,6], 被当做食物中的Amadori化合物N ϵ -果糖赖氨酸的化学指示剂。其含量直接反映了赖氨酸的损失和热处理强度。

糠氨酸的危害不仅在于造成赖氨酸损失、降低食品营养价值, 它还是晚期糖基化终产物的关键前体, 其在体

收稿日期: 2026-01-07; 修回日期: 2026-05-11; 接受日期: 2026-05-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1600100); 中国农业科学院创新工程(ASIP-12); 甘肃现代寒旱科技支撑项目(KJZC-2025-1); 国家奶牛产业技术体系(CARS-36); 河北省现代农业产业技术体系奶牛创新团队三期建设项目(HBCT2024230206)

作者简介: 李珊(2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 奶产品质量安全与营养品质, E-mail: Lisannn2023@163.com

通讯作者: 刘慧敏(1983-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 牛奶质量安全与营养品质, E-mail: liuhuiming521@163.com

内的蓄积与细胞毒性及多种慢性疾病风险密切相关^[7]。在肝脏中, 糠氨酸可通过激活PLA2-3/LPC (18:0) 信号轴, 进而触发RIPK1/RIPK3/MLKL通路, 导致肝细胞发生坏死性凋亡, 引发肝脏损伤和炎症反应^[8]。在肾脏中, 它则能通过结合并激活醛糖还原酶, 抑制GPX4活性, 从而触发肾脏细胞的铁死亡, 导致脂质过氧化积累和肾损伤^[9]。临床研究进一步证实, 尿液中糠氨酸排泄水平降低是肾移植受者全因死亡率和心血管死亡率升高的危险信号, 尤其对肾功能受损人群构成严重健康威胁^[10]。此外, 研究发现糠氨酸生成的晚期糖基化终末产物 (AGEs, Advanced Glycation End Products) 对有益肠道细菌有抑制作用, 进而对肠道功能和肠脑轴产生负面影响^[11]。

我国的畜乳资源丰富, 包括山羊乳、绵羊乳、水牛乳、牦牛乳、驴乳、骆驼乳等。特色乳凭借其丰富的营养成分, 逐渐吸引人们的关注。在加工过程中, 热处理是最常用的能够确保牛乳安全性并延长货架期的手段。不同的热处理强度对牛乳的品质有着显著的影响, 作为评估热处理的程度的II型指标 (热生成类指标) ^[12,13], 糠氨酸反映了美拉德反应的程度和食品受热程度。糠氨酸的含量还能被用于区分掺假牛奶与纯鲜奶, 有效反映重组牛奶在新鲜样品中的占比^[14,15]。因此, 准确测定奶制品中糠氨酸的含量, 对消费者健康和乳制品质量控制具有重要意义。

不同种类畜乳因乳糖、蛋白质含量等基础成分的差异, 糠氨酸也存在显著差异。本文综述了不同畜乳中糠氨酸形成差异的研究, 揭示其内在机理, 为制定针对不同奶源的个性化加工工艺和质量标准提供科学依据。

1 糠氨酸的形成机理

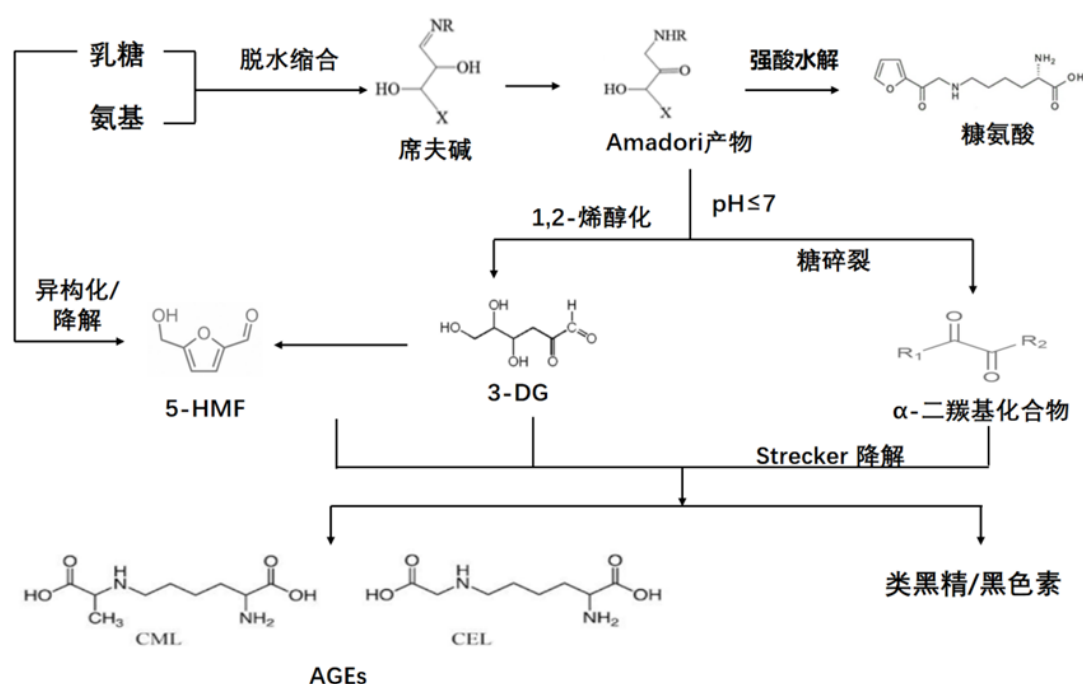


图1 美拉德反应及其与糠氨酸生成相关的路径示意图

Fig.1 Schematic diagram of the Maillard reaction and the pathways related to the formation of furosine

糠氨酸是一种小分子化合物, 是蛋白质和还原糖在高温下经过一系列复杂反应后在食品中形成的产物, 被认为是美拉德反应最具体的早期指标^[16], 国际上被用来区分巴氏杀菌乳和灭菌乳的热加工处理强度。美拉德反应又称为非酶褐变反应^[17], 是食品加工中还原糖与氨基酸在加热时发生的一系列复杂反应, 这种褐变的产生有助于许多食品如面包、咖啡和巧克力等产生挥发性香气化合物和诱人的颜色, 也可以用来生产甜味剂、营养强化剂以及功能性食品配料等^[18], 但其也会造成蛋白质损失和有害物质的产生^[19]。国际标准化组织发布的 ISO 18329:2004 将糠氨酸含量作为判定乳制品中是否掺入复原乳的依据, 意大利规定巴氏杀菌乳中糠氨酸含量应 ≤ 8.6 mg/100 g 蛋白质, 中国建议优质巴氏杀菌产品的糠氨酸限值为 12 mg/100 g 蛋白质, 优质 UHT 乳为 190 mg/100 g 蛋白质^[20]。

美拉德反应初始阶段, 乳糖的羰基和酪蛋白上的氨基酸残基发生脱水缩合反应, 生成席夫碱, 再生成 Amadori 重排产物^[21,22], 即乳糖基赖氨酸, 导致乳制品中赖氨酸的生物利用率降低^[23]。在分析实验室中, 通过强酸水解可将其转化为稳定的糠氨酸。进入中间阶段后, Amadori 产物在偏酸性环境会通过 1,2-烯醇化途径降解, 生成中间

体 3-脱氧葡萄糖酮 (3-DG)^[21], 并伴随脱水脱氨、Strecker 降解 (与 α -二羰基化合物反应来降解氨基酸)^[24]以及糖的碎裂等途径转化, 形成 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 等糠醛类化合物, 其含量与糠氨酸有良好的相关性^[25]。在更剧烈或更长时间的热处理条件下, 反应向高级阶段推进。低分子量中间体经过一系列反应, 包括环合、脱水、重排、缩醛后反应、异构化等反应, 生成具有有色化合物的高分子量聚合物, 例如黑色素^[18], 并使晚期糖基化终末产物 (AGEs) 如羧甲基赖氨酸 (CML) 则持续积累。通过检测其含量, 可有效评估食品的热加工历程及营养损失程度。此外, 美拉德反应的进程受到多种因素影响, 如蛋白质来源、水解条件、多肽相对分子质量、温度和 pH 值等^[26], 这些因素共同决定了反应的途径与速率。

2 糠氨酸测定方法

目前糠氨酸的测定方法有液相色谱法 (HPLC)、氨基酸分析法以及液质联用^[27-33]等, HPLC 法检测液态乳中的糠氨酸含量最为广泛, 例如农业行业标准 NY/T 939 基于液相色谱法建立了巴氏杀菌乳和灭菌乳中糠氨酸的测定方法, 检出限低至 1.0 mg/100 g 蛋白质。

Nicoletti 等^[34]建立了一种兼具简便、快速、灵敏与高重现性的 HPLC 方法, 该方法首先通过酸水解将 Amadori 化合物转化为糠氨酸, 随后在窄孔反相色谱柱 (内径 2.0 mm) 上, 以 20 mmolL⁻¹ 磷酸盐缓冲液 (pH 值为 3.05) 作为流动相进行等度洗脱, 并使用二极管阵列检测器 (DAD) 在 280 nm 波长下进行分离与定量。该方法灵敏度高, 检出限和定量限分别为 0.4 ngmL⁻¹ 和 0.15 μ gmL⁻¹。有研究发现磺基团与糠氨酸之间的特异性相互作用能实现高效分离, 从而提升检测灵敏度^[35], 提出两种方案: 一是使用对甲苯磺酸作为离子对试剂在 C18 反相柱上梯度洗脱, 二是直接采用强阳离子交换柱进行等度洗脱。两种方法均在 280 nm 条件下检测, 其中强阳离子交换法的性能更佳, 其检出限和定量限分别为 0.22 mgL⁻¹ 和 0.67 mgL⁻¹, 回收率在 83.1%~101.8% 之间, 优于离子对法。此外, 为提高检测效率, 超高效液相色谱法 (UPLC)^[36]简化了前处理流程, 主要是取消了氮气吹扫和固相萃取步骤, 并将酸水解时间缩短至 12 小时。该方法以 0.6% (ϕ) 的乙酸铵溶液和 0.1% (ϕ) 的三氟乙酸水溶液为流动相进行等度洗脱, 在 280 nm 下检测, 灵敏度极高, 检出限和定量限分别为 0.01 mgL⁻¹ 和 0.025 mgL⁻¹, 加标回收率为 83.96%~93.51%。也有研究通过微波消解优化前处理, 结合高效液相色谱法^[31,37,38]显著缩短了牛奶中糠氨酸的检测时间。相比传统方法, 超高效液相色谱法 (UHPLC) 展现出更低的检出限^[39], 该方法采用含 5 mmolL⁻¹ 庚烷磺酸的 0.2% (ϕ) 甲酸水溶液与乙腈 (83:17) 作为流动相, 在 280 nm 波长下进行等度洗脱, 糠氨酸的保留时间仅为 1.75 分钟, 检出限和定量限分别为 0.14 nmolL⁻¹ 和 0.46 nmolL⁻¹。

在质谱联用技术方面, 徐文龙等^[40]使用超高效液相色谱-超高分辨率四极杆飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF/MS) 测定乳制品的糠氨酸和羧甲基赖氨酸 (CML) 的含量, 该方法以 0.1% (ϕ) 甲酸水和甲醇为流动相进行梯度洗脱, 糠氨酸的检出限和定量限分别达到 1 ngmL⁻¹ 和 3 ngmL⁻¹, 平均回收率为 74.77%~79.01%, 并成功实现了液态乳中多种美拉德反应产物的同步快速分析。姚桂红等^[41]建立了高效液相色谱-高分辨四极杆飞行时间质谱检测方法检测液态乳中糠氨酸, 该方法使用 AQ-C₁₈ 色谱柱, 以 0.2% (ϕ) 甲酸水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱, 糠氨酸的检出限为 0.50 mg/100 g 蛋白质, 相对标准偏差为 1.4%~2.6%, 平均回收率为 79.9%~119.7%, 具有良好的稳定性。此外, 稳定同位素稀释结合液相色谱-串联质谱法也被用于糠氨酸的检测^[42], 实现了低于 5 ppb 的检出限, 且相对标准偏差小于 8%。

除上述液相色谱及其联用技术外, 也有研究使用其他分析手段。例如, 气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 在糠氨酸检测方面也有应用^[43]。此外, 毛细管电泳法 (CE) 因其成本较低的优点, 也被用于糠氨酸的检测^[44]。

表 1 糠氨酸检测方法

Table 1 Detection methods of furosine

方法大类	检测方法	参数	方法优势	文献
液相色谱类	高效液相色谱法 (窄孔柱二极 管阵列检测器)	LOD 0.4 ngmL ⁻¹ , LOQ 0.15 μ gmL ⁻¹ , 回收率 97.15%~103.19%	等度洗脱成本低, 双重定性无假阳性	[34]
	微波消解-高效液相色谱法	回收率 95.6%~103%	微波缩短水解至 50 min, 无固相萃取	[38]
	微波辅助盐酸水解-超高效液相色谱法 (MAH-UPLC) (紫外/可见光检测器)	LOD 3 μ gL ⁻¹ , LOQ 10 μ gL ⁻¹	水解仅 40 min, 无需固相萃取	[37]

现代食品科技		Modern Food Science and Technology	2027, Vol.43, No.5	
离子对反相液相色谱法 (紫外/可见检测器)	强阳离子交换色谱法 (SCX)	LOD 150 nmolL ⁻¹ , 回收率 87.9%~93.8%	离子对试剂改善峰形	[39]
	高效液相色谱法	LOD 0.22 mgL ⁻¹ , 回收率 83.1%~101.8%	无有机相绿色环保, 成本低	[35]
	高效液相色谱法 (紫外检测器)	LOD 2.8 mg/100 g, 回收率 84.62%~101.4%, RSD≤1.0%	乙酸替代三氟乙酸护柱, 检测速度快	[30]
	LC-MS/MS	LOD 0.02 mgL ⁻¹ , 回收率 78.2%~85.2%	基质效应弱, 可同步测糠醛	[28]
液质联用类	LC-MS/MS	LOD 15 ngmL ⁻¹ , LOQ 40 ngmL ⁻¹ , 回收率 93.6%~114.67%	高灵敏度	[32]
	LC-MS/MS	R ² >0.99	能辨别掺假, 抗基质干扰	[33]
	HPLC-Q-TOF/MS	LOD 0.50 mg/100 g, 回收率 79.9%~119.7%	高分辨质谱定性准, 无需固相萃取	[41]
	UPLC-Q-TOF/MS	LOD 1 ngmL ⁻¹	6 h 水解, 基质效应弱	[40]
其他方法	毛细管电泳法 (CE)	LOQ 0.5 ppm, 回收率 97%~109%	10 min 内快速分析, 溶剂消耗少, 无需衍生化	[44]

3 不同畜乳产品中糠氨酸含量变化影响因素及变化规律

影响糠氨酸含量的因素有很多, 最关键的因素主要包括畜乳种类、热处理方式、储存条件、复原乳比例等。乳制品中糠氨酸含量可能受奶粉添加等因素影响^[7], 此外, 加工以及包装材质也会影响糠氨酸含量, 奶酪中糠氨酸含量会随着奶酪成熟过程持续下降^[45], 为防止巴氏消毒后的革兰氏阴性菌再污染^[46]使用的不同包装材质对糠氨酸含量增长有不同影响, 屋顶包盒装、HDPE桶装、PET瓶装的巴氏杀菌乳在同样储存条件下,糠氨酸含量的变化曲线不同^[47]。检测的规范性也是影响糠氨酸含量的因素, 较高浓度的盐酸对糠氨酸从Amadori产物中的生成有影响。研究发现, 当水解所用盐酸的摩尔浓度超过7.75 molL⁻¹时, 糠氨酸的回收率具有较好的重现性, 且不同研究之间的结果差异较小^[2,25]。糠氨酸标准溶液的稳定性受盐酸浓度和储存温度影响, 使用浓度为3.0 molL⁻¹的盐酸配制的标准溶液稳定性最好, 其最佳保存条件为4 ℃下保存21 d^[2]。综上, 糠氨酸含量受原料特性、加工工艺、储存条件及检测方法共同作用。

3.1 畜乳种类

研究表明, 在相同热处理条件下, 不同畜种乳中糠氨酸含量存在显著差异。生牛乳中含有约 3~5 mg/100 g 蛋白质的糠氨酸^[48,49]。郭银萍等^[50]发现生山羊乳中的糠氨酸含量为 3.69 mg/100 g 蛋白质, 但 Mendoza 等^[51]测量的生山羊乳中糠氨酸含量为 6.8 mg/100 g 蛋白质。生驴乳中糠氨酸含量为 15.43 mg/100 g 蛋白质^[52], 而 Federica 等^[53]发现生驴乳中糠氨酸含量为 5.27 mg/100 g 蛋白质。生骆驼乳中糠氨酸含量为 6.89 mg/100 g 蛋白质^[54]。与牛乳相比马乳中 HMF 的形成更快速^[55], 这与其乳糖含量、脂肪含量、果糖含量及赖氨酸可利用性等物种特性密切相关。这些组分特性不仅影响 HMF, 也可以影响糠氨酸的生成。虽然乳脂分子本身不直接参与美拉德反应, 对糠氨酸形成的直接化学贡献微乎其微^[56], 但是高脂肪含量会增加乳液粘度、阻碍热传导, 改变会导致热处理时的热负荷分布变化^[57]。Ho 等^[15]发现, 在 110 ℃ 23 h 的酸水解处理中, 果糖会生成羟甲基糠醛 (HMF), 这表明乳中果糖的含量会影响 HMF 的生成, 进而可能通过美拉德反应影响糠氨酸的含量。说明畜乳种类是决定热处理过程中美拉德反应初期产物形成的关键变量之一。

表 2 不同生乳糠氨酸含量汇总		
Table 2 Content of furosine in different raw milk		
乳类类型	糠氨酸含量/(mg/100 g 蛋白质)	参考文献
牛乳	3~5	[48,49]
山羊乳	3.69~6.8	[50,51]
驴乳	5.27~15.43	[52,53]
骆驼乳	6.89	[54]

3.2 热处理方式

热处理的温度和时间是影响糠氨酸生成的主要因素。目前使用最多的热处理工艺包括低温长期巴氏杀菌 (LTLT, 65 °C 30 min), 高温短时间巴氏杀菌 (HTST, 72 °C 15 s), 延长保质期巴氏杀菌 (120~130 °C 1~4 s), 超高温瞬时灭菌 (UHT, 136~145 °C 2~8 s)^[58]和容器内灭菌 (112 °C 15 min), 蒸汽浸入式杀菌^[59]、膜过滤技术结合巴氏杀菌^[60]等其他新工艺也开始走进大众视线。随着加热温度的升高和时间的延长, 糠氨酸含量呈增加趋势。在脱脂乳粉等特定生产过程中, 糠氨酸的大量生成往往在极端的受热条件下 (如温度>100 °C且保持 60 s 以上) 才受到显著影响^[61]。然而对于液态乳的杀菌处理而言, 糠氨酸的形成对温度的变化更为敏感。Bi 等^[62]研究表明, 低温长时处理和高温短时处理后的低脂牛奶中糠氨酸的含量随着巴氏杀菌时间的延长和温度的升高而增加, 尉鑫欣等^[63]也得出相似结论。UHT 处理后的牛奶糠氨酸含量增加显著且高于巴氏杀菌奶, 而发酵乳样品中的糠氨酸含量也普遍高于液态乳样品^[28,64]。直接加热的牛奶糠氨酸的含量通常比间接加热的牛奶低^[65]。然而, 糠氨酸的含量不是随热损伤的增加而呈线性上升。在热处理程度更严重的样品中, Amadori 产物及糠氨酸反而减少, 原因在于美拉德反应的进展导致反应进一步发展, 中间体和最终产物的形成更多^[25]。

3.2.1 牛乳

热处理程度对糠氨酸的结果具有显著影响。生乳经过巴氏杀菌, 糠氨酸含量略有上升, 生牛乳经过较低温度的巴氏杀菌处理 (72 °C 15 s) 后, 糠氨酸含量为 4~7 mg/100 g 蛋白质^[48,66]。进行更高温度杀菌后糠氨酸含量急剧增加, 90 °C 处理 4 s 后, 糠氨酸含量翻倍, 130 °C 处理后糠氨酸含量增长为 173.7 mg/100 g 蛋白质^[67], 而更高强度热处理的灭菌乳的糠氨酸含量约为 220~372 mg/100 g 蛋白质^[48,66]。不同加热方式产生的糠氨酸含量不同, Elliott 等^[68]发现直接蒸汽加热 (147 °C, 6 s) 处理的牛乳在第一周时糠氨酸含量比间接加热的低。这表明直接加热处理具有更快的加热速率, 能够减少糠氨酸的生成。乳粉中糠氨酸含量范围较广, 不同加工条件下乳粉中糠氨酸含为 124.4~1210.3 mg/100 g 蛋白质^[69], 这可能与加工过程中的高温干燥温度及使用的复原乳原料有关。不同方式处理的乳酪中糠氨酸的含量也不同, 范围在 3.6~53.33 mg/100 g 蛋白质之间^[70]。

表 3 牛乳热处理后糠氨酸含量

Table 3 Content of furosine in milk after heat treatment

乳类类型	加热/处理方式	糠氨酸含量/(mg/100 g 蛋白质)	参考文献
牛乳	生乳	3~5	[48,49]
	巴氏杀菌	4~10.0	[48,66]
	UHT	173.7~372	[48,66,67]
	乳粉	124.4~1 210.3	[69]
	乳酪	3.6~53.33	[70]

3.2.2 其他乳

随着加热温度的升高和时间的延长, 乳中的糠氨酸含量呈显著上升趋势。在 75 °C 15 s 处理下, 山羊乳糠氨酸含量为 10.55 mg/100 g 蛋白质, 120 °C 15 s 时增加至为 67.54 mg/100 g 蛋白质, 当加热条件变为 137 °C 4 s 时糠氨酸含量变为 130.22 mg/100 g 蛋白质^[50]。与此不同, Mendoza 等^[51]测量的巴氏杀菌山羊乳中含量为 35.8 mg/100 g 蛋白质, UHT 处理的山羊乳含量为 154.3 mg/100 g 蛋白质。生骆驼乳中糠氨酸含量为 6.89 mg/100 g 蛋白质^[54]。75 °C 热处理 15 s 时, 糠氨酸含量为 9.14 mg/100 g 蛋白质, 120 °C 热处理 15 s 后为 33.44 mg/100 g 蛋白质, UHT 骆驼乳 (135 °C 5 s) 中糠氨酸含量达到 52.25 mg/100 g 蛋白质^[50], 若将 135 °C 热处理延长至 30 s, 则进一步增加至 83.86 mg/100 g 蛋白质^[71]。绵羊乳在经过巴氏杀菌处理后其糠氨酸含量约为 8.6 mg/100 g 蛋白质^[51], 这与 Villamiel 等^[72]报道的商业巴氏杀菌牛乳的糠氨酸含量 (6.9~10.0 mg/100 g 蛋白质) 相近。牦牛乳直接蒸汽喷射处理后, 糠氨酸含量在 10.0~11.1 mg/100 g 蛋白质^[73]。驴乳在 90 °C 处理 1 min 后, 糠氨酸含量为 112.89 mg/100 g 蛋白质^[52]。然而, 若采用巴氏杀菌结合高压处理 (HPP), 其含量 (18.9 mg/100 g) 与单一巴氏杀菌 (19.3 mg/100 g) 差异不大^[53]。

除了直接的液体热处理, 奶酪制作和干燥制粉等深加工过程也会导致糠氨酸生成。水牛乳从生乳到煮沸乳再到乳酪的过程中, 糠氨酸含量逐渐增加 (例如水牛乳制作的马苏里拉乳酪中糠氨酸含量为 23.92 mg/100 g 蛋白质^[70]), 并且中和后的水牛乳和乳酪样品中糠氨酸含量更高^[74]。Salimei 等^[75]发现马乳粉中糠氨酸含量为

950 mg/100 g 蛋白质，若向马乳粉中添加维生素，会使糠氨酸含量增加为 1 230 mg/100 g 蛋白质。

表 4 不同畜乳热处理后糠氨酸含量

Table 4 Content of furosine in different milk after heat treatment			
畜乳类型	加热/处理方式	糠氨酸含量 (mg/100 g 蛋白质)	参考文献
山羊乳	巴氏杀菌	10.55~35.8	[51]
	UHT	130.22~154.3	[50,51]
绵羊乳	巴氏杀菌	8.5~8.7	[51,72]
水牛乳	马苏里拉乳酪	23.92	[70]
驴乳	巴氏杀菌	18.9~19.3	[53]
	90 °C 1 min	112.89	[52]
牦牛乳	直接蒸汽喷射	10.0~11.1	[73]
	75 °C/15 s	9.14	[54]
骆驼乳	120 °C/15 s	33.44	[50]
	UHT	52.25~83.86	[50,71]
马乳	马乳粉 (未添加维生素)	950	[75]
	马乳粉 (添加维生素)	1 230	[75]

虽然不同畜种乳表现出显著的热敏性差异，骆驼乳展现出较好的热稳定性，而山羊乳与驴乳则对热处理高度敏感，极易累积糠氨酸，但在所有乳源中热处理强度与糠氨酸生成量呈正相关。基于这一规律，各类乳制品在经过不同程度的热加工后，其糠氨酸含量呈现出显著的分级特征：巴氏杀菌乳与高温灭菌乳（或乳粉）之间存在着数量级上的差异。这表明糠氨酸不仅能有效鉴别液态奶中是否掺杂了复原乳，还能推测产品的热损伤程度。经过数据对比发现相比于单纯降低加热温度，缩短受热时间对于抑制糠氨酸生成的效率更高。这提示乳品加工企业应向“瞬时高温”及“直接加热”技术转型，通过提升热交换效率，在确保食品安全的前提下同时保留营养。

3.3 储存条件

在储存过程中，乳产品的美拉德反应仍会进行，糠氨酸仍会继续增加，温度越高、储存时间越长，糠氨酸含量增加越多，相对湿度也会影响美拉德反应^[61,76]。与4 °C 储存相比，在10 °C 储存的酸奶，其糠氨酸含量在储存第5天就迅速增加。这表明美拉德反应的早期阶段受储存温度影响显著，温度越高，反应越剧烈，糠氨酸生成量越大^[77]。即便是低温（4 °C）储存，虽变化较平缓，但在储存后期（如第10~11天）仍会检测到显著增量；而在25 °C 常温下，糠氨酸随时间的增长趋势则更为显著^[47]。此外，长期储存会导致糠氨酸的大量生成，例如乳粉在储存12至18个月期间，其生成速率明显加快^[78]。以牛奶和谷物为基础的婴儿食品储存9个月，糠氨酸含量从初始的310~340 mg/100 g蛋白质，增长为426~533 mg/100 g蛋白质^[5]。

3.4 复原乳比例

复原乳的掺入比例与最终乳制品中糠氨酸的检出量呈显著正相关^[15]。究其原因，复原乳是本身经过高温处理的，其乳果糖基赖氨酸（即糠氨酸的前体）含量很高，复原乳掺入到未经热处理或仅经轻度热处理乳中时，相当于引入了大量美拉德反应前体物质。实验结果表明，当不同品牌复原乳按0%、5%、10%、15%、20%、40%、60%、80%和100%的比例掺入生鲜乳经巴氏杀菌后，糠氨酸含量会随复原乳比例的升高呈线性增长趋势^[33]。

3.5 其他

可以通过添加食品多酚如儿茶素、槲皮素、花青素等来减缓糠氨酸的生成^[49]。食品多酚可以作为美拉德反应的抑制剂，通过其抗氧化和捕获活性中间体的能力，减少了早期标志物糠氨酸的生成，也可以阻止晚期有害产物（AGEs）的形成。褐色酸奶比普通酸奶更敏感：所有褐色酸奶的糠氨酸初始含量和储存期间的增加幅度均显著高于普通酸奶^[77]。

由此可发现，同种畜乳的糠氨酸含量的变化主要由加工条件主导，而在这些条件里，热处理强度是最关键的影响因素。这些畜乳在糠氨酸的生成上都表现出清晰的剂量-效应关系，随着热处理温度升高，或是加热持续时间

延长, 糠氨酸含量会显著上升。即便是在热处理强度相近的情况下, 加热方式的差异也会带来含量区别, 像牛乳的超高温灭菌, 直接加热法最终产生的糠氨酸就比间接加热法要少。另外, 加工技术的联合使用也展现出一定的调控潜力, 比如驴乳经巴氏杀菌与高压处理(HPP)联用后, 其糠氨酸含量与单独巴氏杀菌处理相比无明显差异; 使用辅助工艺(比如添加维生素或者中和处理)同样会对糠氨酸含量产生影响。

畜乳间的差异最直观的就是生乳的糠氨酸本底含量, 不同种类畜乳间的差异较显著。牛乳、山羊乳的生乳中糠氨酸含量偏低, 驴乳的生乳本底含量相对更高。即便在相似的热处理条件下, 不同畜乳的糠氨酸生成的趋势也各不相同。比如经过巴氏杀菌后, 绵羊乳的糠氨酸含量和商业巴氏杀菌牛乳差不多, 但山羊乳的糠氨酸含量明显更高。经过超高温灭菌处理的山羊乳的糠氨酸含量远高于相同处理的骆驼乳。

4 结论与展望

糠氨酸作为美拉德反应早期的特异性标志物, 其含量反映了食品热处理的强度, 是评估乳制品加工程度、营养损失及质量控制的关键指标。目前糠氨酸的检测已形成以液相色谱法为基础, 多种检测技术并存的分析体系, 其中高效液相色谱法凭借高灵敏度、快速分析和良好的重现性, 成为当前主流方向。研究发现, 牛乳、羊乳、水牛乳、驴乳及骆驼乳等多种畜乳中糠氨酸的形成受奶源与加工条件的双重影响。热处理强度和时间是影响糠氨酸含量的核心因素, 其中热处理强度最为关键, 呈现清晰的温度与时间的剂量-效应关系。同种畜乳的糠氨酸含量主要受加工条件控制, 即使热处理强度相近, 加热方式(如直接与间接UHT)及组合工艺(如巴氏杀菌结合高压处理)也会显著影响糠氨酸的最终生成量。而不同畜乳间糠氨酸的本底含量不同, 相同热处理条件下不同畜乳的糠氨酸对热处理的敏感程度也不一致。鉴于奶源与热加工交互作用的复杂性, 未来研究应致力于构建基于奶源类型与加工方式的分类评价体系, 应该优化不同畜乳工艺, 系统建立不同畜乳的糠氨酸数据库, 制定适用不同畜乳的限量标准, 并推动相关标准在产业中落地, 从而在保障乳品安全的基础上实现品质精准调控, 推动乳品评价体系的发展。

参考文献

- [1] RESMINI P, PELLEGRINO L, CATTANEO S. Furosine and other heat-treatment indicators for detecting fraud in milk and milk products [J]. *Italian Journal of Food Science*, 2003, 15(4): 473-484.
- [2] KRAUSE R, KNOLL K, HENLE T. Studies on the formation of furosine and pyridosine during acid hydrolysis of different Amadori products of lysine [J]. *European Food Research and Technology*, 2003, 216(4): 277-283.
- [3] CHÁVEZ-SERVÍN J L, CASTELLOTE A I, LÓPEZ-SABATER M C. Evolution of potential and free furfural compounds in milk-based infant formula during storage [J]. *Food Research International*, 2006, 39(5): 536-543.
- [4] FINOT P A, BRICOUT J, VIANI R, et al. Identification of a new lysine derivative obtained upon acid hydrolysis of heated milk [J]. *Experientia*, 1968, 24(11): 1097-1099.
- [5] BOSCH L, ALEGRI A A, FARRÉ R, et al. Effect of storage conditions on furosine formation in milk-cereal based baby foods [J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(4): 1681-1686.
- [6] 李亚丽, 逢世峰, 郑培和, 等. 呋喃研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(35): 3.
- [7] 徐文龙, 谢一嘉, 潘洋, 等. 乳制品中美拉德反应有害产物的生成途径、检测方法及其控制策略研究进展[J]. *食品科学*, 2025, 46(3): 274-283.
- [8] LI H, WANG Y, YANG H, et al. Furosine, a Maillard reaction product, triggers necroptosis in hepatocytes by regulating the RIPK1/RIPK3/MLKL pathway [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(10): 2388.
- [9] LI H, YANG H, LI P, et al. Maillard reaction products with furan ring, like furosine, cause kidney injury through triggering ferroptosis pathway [J]. *Food Chemistry*, 2020, 319: 126368.
- [10] BASKAL S, POST A, KREMER D, et al. Urinary excretion of amino acids and their advanced glycation end-products (AGEs) in adult kidney transplant recipients with emphasis on lysine: furosine excretion is associated with cardiovascular and all-cause mortality [J]. *Amino Acids*, 2021, 53(11): 1679-1693.
- [11] DONG L, LI Y, CHEN Q, et al. Research advances of advanced glycation end products in milk and dairy products: formation, determination, control strategy and immunometabolism via gut microbiota [J]. *Food Chemistry*, 2023, 417: 135861.

- [12] 陈美霞.不同热处理条件下牛奶中热敏指标与功能性蛋白变化规律研究[D].北京:中国农业科学院,2017.
- [13] 杨晋辉,李松励,郑楠,等.热处理对牛乳成分的影响以及热敏感指标的变化研究进展[J].食品科学,2017,38(7):302-308.
- [14] LI Y, JIA X, WANG Z, et al. Characterizing changes in Maillard reaction indicators in whole milk powder and reconstituted low-temperature pasteurized milk under different preheating conditions [J]. Journal of Food Science, 2022, 87(1): 193-205.
- [15] HO J, CHOU M, CHAN Y, et al. Discrimination of reconstituted milk from fresh skim milk by using lactulose and furosine as milk quality indicators [J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2024, 18: 101336.
- [16] FERRER E, ALEGRÍA A, FARRÉ R, et al. Evolution of available lysine and furosine contents in milk-based infant formulas throughout the shelf-life storage period [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83(5): 465-472.
- [17] EL HOSRY L, ELIAS V, CHAMOUN V, et al. Maillard reaction: mechanism, influencing parameters, advantages, disadvantages, and food industrial applications: a review [J]. Foods, 2025, 14(11): 1881.
- [18] XIANG J, LIU F, WANG B, et al. A literature review on maillard reaction based on milk proteins and carbohydrates in food and pharmaceutical products: advantages, disadvantages, and avoidance strategies [J]. Foods, 2021, 10(9): 1998.
- [19] MAAN A A, ANJUM M A, KHAN M K I, et al. Acrylamide formation and different mitigation strategies during food processing-a review [J]. Food Reviews International, 2022, 38(1): 70-87.
- [20] 王峰恩,张养东,郑楠,等.奶及奶制品中糠氨酸检测方法的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(6):2304-2312.
- [21] HAN Z, ZHU M, WAN X, et al. Food polyphenols and Maillard reaction: regulation effect and chemical mechanism [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(15): 4904-4920.
- [22] SHUMILINA J, KUSNETSOVA A, TSAREV A, et al. Glycation of plant proteins: regulatory roles and interplay with sugar signalling [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(9): 2366.
- [23] MEHTA B M, DEETH H C. Blocked lysine in dairy products: formation, occurrence, analysis, and nutritional implications [J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2016, 15(1): 206-218.
- [24] PENG H, GAO Y, ZENG C, et al. Effects of Maillard reaction and its product AGEs on aging and age-related diseases [J]. Food Science and Human Wellness, 2024, 13(3): 1118-1134.
- [25] ERBERSDOBLER H F, SOMOZA V. Forty years of furosine - forty years of using Maillard reaction products as indicators of the nutritional quality of foods. [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2010, 51(4): 423-430.
- [26] LIU S, SUN H, MA G, et al. Insights into flavor and key influencing factors of Maillard reaction products: a recent update [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 973677.
- [27] T., DELGADO, N., et al. Determination of furosine in milk samples by ion-pair reversed phase liquid chromatography [J]. Chromatographia, 1992, 33(7-8): 374-376.
- [28] SHI X, WU Q, REN D, et al. Research of the determination method of furfurals and furosine in milk and the application in the quality evaluation of milk [J]. Quality Assurance & Safety of Crops & Foods, 2022,14(1): 929.
- [29] 陈冲冲.基于 UPLC 的糠氨酸快速检测方法的建立及应用[D].长春:吉林大学,2017.
- [30] 张文青,于忠娜,王一平,等.奶吧巴氏杀菌乳中热损标识物糠氨酸的含量分析[J].食品科技,2019,44(9):337-341.
- [31] 姚桂红,梁超,姚美伊,等.微波消解-高效液相色谱-串联质谱法定量检测牛乳中糠氨酸[J].食品安全质量检测学报,2025,16(13):135-143.
- [32] 周鑫,李爱军,张宁,等.液相色谱串联质谱法测定 UHT 液态奶中的糠氨酸[J].食品科技,2020,45(5):309-313.
- [33] 周鑫,王雪松,谷守国,等.液质联用法测定掺有复原乳的巴氏杀菌乳中的糠氨酸[J].食品工业,2021,42(9):304-308.
- [34] NICOLETTI I, COGLIANDRO E, CORRADINI C, et al. Determination of furosine in hydrolyzate of processed milk by HPLC using a narrow bore column and diode-array detector [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2000, 23(5): 717-726.
- [35] ARTAVIA G, ROJAS-BOGANTES L, GRANADOS-CHINCHILLA F. Two alternative chromatography methods assisted by the sulfonic acid moiety for the determination of furosine in milk [J]. Methods X, 2018, 5: 639-647.
- [36] CHEN M, CHEN C, WANG F, et al. A rapid UPLC method with optimized sample preparation procedures for determination of furosine in milk [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 92: 103571.
- [37] WANG F, ZHANG Y, WEN F, et al. Rapid determination of furosine in milk using microwave-assisted HCl hydrolysis and ultra-performance liquid chromatography [J]. Journal of Dairy Science, 2020, 103(12): 11086-11093.

- [38] 马玉娥,郭万慧,安静,等.微波消解-高效液相色谱法检测牛乳中糠氨酸[J].乳品与人类,2023,6:14-19.
- [39] SCHMIDT A, BOITZ L I, MAYER H K. A new UHPLC method for the quantitation of furosine as heat load indicator in commercial liquid milk [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 56: 104-109.
- [40] 徐文龙,谢一嘉,潘洋,等.基于 UPLC-Q-TOF/MS 同步检测液态乳中 4-甲基咪唑、糠氨酸和羧甲基赖氨酸[J].中国乳品工业,2025,53(7):67-73.
- [41] 姚桂红,凌云,张雨佳,等.高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法测定液态乳中糠氨酸[J].色谱,2023,41(11):1038-1043.
- [42] TROISE A D, FIORE A, WILTAFSKY M, et al. Quantification of N ϵ -(2-Furoylmethyl)-l-lysine (furosine), N ϵ -(Carboxymethyl)-l-lysine (CML), N ϵ -(Carboxyethyl)-l-lysine (CEL) and total lysine through stable isotope dilution assay and tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 357-364.
- [43] W BÜSER, ERBERSDOBLER H F. Determination of furosine by gas - liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1985, 346 (OCT): 363-368.
- [44] VALLEJO-CORDOBA B, MAZORRA-MANZANO M A, GONZÁLEZ-CÓRDOVA A F. New capillary electrophoresis method for the determination of furosine in dairy products [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2004, 52(19): 5787.
- [45] SPANNEBERG R, SALZWEDEL G, GLOMB M A. Formation of early and advanced Maillard reaction products correlates to the ripening of cheese [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(2): 600-607.
- [46] RABBANI A, AYYASH M, D COSTA C D C, et al. Effect of heat pasteurization and sterilization on milk safety, composition, sensory properties, and nutritional quality [J]. Foods, 2025, 14(8): 1342.
- [47] 姚桂红,郑如玉,许秀丽,等.不同包装材质巴氏杀菌乳在不同存储条件下糠氨酸含量的动态变化研究[J].食品安全质量检测学报,2025,16(22):274-280.
- [48] VAN RENTERGHEM R, DE BLOCK J. Furosine in consumption milk and milk powders [J]. International Dairy Journal, 1996, 6(4): 371-382.
- [49] LI M, SHEN M, LU J, et al. Maillard reaction harmful products in dairy products: formation, occurrence, analysis, and mitigation strategies [J]. Food Research International, 2022, 151: 110839.
- [50] 郭银萍,赵晓璇,姚萍,等.热处理对羊乳和骆驼乳中美拉德反应产物和挥发性风味物质的影响[J].中国乳品工业,2023,51(9):4-9.
- [51] MENDOZA M R, OLANO A, VILLAMIEL M. Chemical indicators of heat treatment in fortified and special milks [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(8): 2995-2999.
- [52] SORRENTINO E, SALIMEI E, SUCCI M, et al. Heat treatment of ass's milk, a hypoallergenic food for infancy.[C]//Technological Innovation and Enhancement of Marginal Products, 2005.
- [53] GIACOMETTI F, BARDASI L, MERIALDI G, et al. Shelf life of donkey milk subjected to different treatment and storage conditions [J]. Journal of Dairy Science, 2016, 99(6): 4291-4299.
- [54] ZHAO X, GUO Y, ZHANG Y, et al. Effects of different heat treatments on Maillard reaction products and volatile substances of camel milk [J]. Frontiers in Nutrition, 2023,10: 1072261.
- [55] BARUKČIĆ JURINA I, BLAŽEVIĆ I, JURINA T, et al. Evaluation of heat-induced changes and 5-hydroxymethylfurfural formation in mare milk-a comparative study to cow milk [J]. Mljekarstvo: Časopis za Unaprjeđenje Proizvodnje i Prerade Mlijeka, 2024, 74(2): 89-105.
- [56] CLAEYS W L, LOEY A M V, HENDRICKX M E. Kinetics of hydroxymethylfurfural, lactulose and furosine formation in milk with different fat content [J]. Journal of Dairy Research, 2003, 70(1): 85-90.
- [57] PELLEGRINO L M, PELLEGRINO L. Influence of fat-content on some heat-induced changes in milk and cream [J]. Netherlands Milk & Dairy Journal, 1994, 48(2): 71-80.
- [58] 郭利亚,赵广武,武旭芳,等.牛奶主要热处理工艺对比分析[J].中国乳业,2021,4:70-74.
- [59] 岳淑琴,黄建,王世杰,等.不同热处理方式对牛奶乳清蛋白的影响[J].中国食物与营养,2023,29(3):23-28.
- [60] 任璐.不同杀菌工艺对延长货架期牛乳品质的影响[J].乳业科学与技术,2022,45(3):9-13.
- [61] ROLAND, VAN, RENTERGHEM, et al. Furosine in consumption milk and milk powders [J]. International Dairy Journal, 1996, 6(4): 371-382.
- [62] BI H, WANG Y, GUO Y, et al. Influence of pasteurization on Maillard reaction in lactose-free milk [J]. Molecules, 2023, 28(20): 7105.

- [63] 尉鑫欣,肖功年,熊旺,等.低热处理对牛乳模拟体系中糠氨酸的影响[J].中国食品学报,2021,21(5):278-284.
- [64] GHORBANI M, MAGHSOUDLOU Y, KHOMEIRI M, et al. Evaluation of the effect of ultra-high temperature (UHT) treatment on color, lysine, furosine, and vitamin C in liquid infant formula [J]. Journal of Food Science & Technology, 2025,21(158): 80.
- [65] AKILLIOĞLU H G, CHATTERTON D E W, LUND M N. Maillard reaction products and amino acid cross-links in liquid infant formula: effects of UHT treatment and storage [J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133687.
- [66] WANG Y, XIAO R, LIU S, et al. The impact of thermal treatment intensity on proteins, fatty acids, macro/micro-nutrients, flavor, and heating markers of milk - a comprehensive review [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25(16): 8670.
- [67] SAKKAS L, MOUTAFI A, MOSCHOPOULOU E, et al. Assessment of heat treatment of various types of milk [J]. Food Chemistry, 2014, 159: 293-301.
- [68] ELLIOTT A J, DATTA N, AMENU B, et al. Heat-induced and other chemical changes in commercial UHT milks [J]. Journal of Dairy Research, 2005, 72(4): 442-446.
- [69] 李琳瑶,华家才,李归浦,等.婴儿配方奶粉中糠氨酸和乳果糖的含量及影响含量变化因素研究[J].中国乳品工业,2024,52(6):23-27.
- [70] LI M, LU J, HUANG Y, et al. Quantitative assessment of furosine, furfurals, and advanced glycation end products in different types of commercially available cheeses [J]. Food Control, 2022, 136: 108866.
- [71] ZHAO X, REN C, WU T, et al. Effects of homogenization and heat treatments on whey protein composition of bovine, buffalo, goat, camel and yak milk [J]. LWT, 2025, 215: 117178.
- [72] VILLAMIEL M, ARIAS M, CORZO N, et al. Use of different thermal indices to assess the quality of pasteurized milks [J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung. A, 1999, 208(3): 169-171.
- [73] MI L, LIANG Q, ZHANG W, et al. Sterilization of yak milk by direct steam injection (DSI) and effects on milk quality [J]. LWT, 2023, 189: 115450.
- [74] CHOUDHARY S, ARORA S, KUMARI A, et al. Effect of quality of milk on maillard reaction and protein oxidation during preparation of cow and buffalo milk khoa [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 54(9): 2737-2745.
- [75] SALIMEI E, FANTUZ F. Equid milk for human consumption [J]. International Dairy Journal, 2012, 24(2): 130-142.
- [76] 郝欣雨,陈美霞,刘慧敏,等.不同储运条件对 UHT 灭菌乳中糠氨酸含量的影响[J].中国乳品工业,2022,50(8):31-34.
- [77] 毕日秀,芦晶,张书文,等.市售褐色酸奶在不同贮藏条件下美拉德反应副产物变化规律[J].食品与发酵工业,2021,47(1):116-124.
- [78] LI Y, JIA X, WANG Z, et al. Changes in harmful Maillard reaction products in low-temperature long-time pasteurization-treated milks reconstituted from whole-milk powders after different storage times [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 106: 104280.