

蒸汽浸入式杀菌及保存条件对液态乳中糠醛类化合物含量的影响

扶晓菲^{1,2}, 邢倩倩¹, 陈勇³, 游春苹^{1*}

[1. 乳业生物技术国家重点实验室, 上海乳业生物工程技术研究中心, 光明乳业股份有限公司乳业研究院, 上海 200436; 2. 复旦大学生命科学学院, 上海 200438; 3. 斯必克(上海)流体技术有限公司, 上海 201401]

摘要: **目的** 了解不同蒸汽浸入式杀菌工艺及保存条件对液态乳中糠醛类化合物生成和累积的影响。**方法** 采用高效液相色谱法研究不同蒸汽浸入式杀菌工艺条件对液态乳中糠氨酸、乳果糖、糠醛类化合物等美拉德反应产物含量的影响; 同时比较市售巴氏杀菌奶、蒸汽浸入杀菌牛奶以及超高温灭菌乳中糠醛类化合物的含量差异; 最后选用两种蒸汽浸入式杀菌工艺中试样品, 探究其在 4、25、37°C 保存条件下的糠醛类化合物变化情况。**结果** 糠氨酸、乳果糖和糠醛类化合物的含量与选用的热处理强度密切相关, 其中羟甲基糠醛为牛乳中含量最高的糠醛类化合物, 糠醛次之, 5-甲基-2-糠醛与 2-呋喃甲基酮均未检出; 按照糠醛类化合物生成量排序, 依次为超高温灭菌工艺、蒸汽浸入式杀菌工艺、巴氏杀菌工艺; 保存期内牛乳中的糠醛类化合物含量在较低的保存条件下(4°C)更稳定。**结论** 蒸汽浸入式杀菌工艺可以作为一种延长液态乳保质期, 且相对而言生成美拉德反应产物较少的热处理工艺来使用。选用适宜的保存条件可以进一步控制糠醛类化合物的积累, 有利于提升牛乳的质量安全水平。

关键词: 液态乳; 糠醛类化合物; 蒸汽浸入式杀菌; 含量分布; 保存条件

Effects of direct steam infusion sterilized and storage conditions on the content of furfural compounds in liquid milk

FU Xiao-Fei^{1,2}, XING Qian-Qian¹, CHEN Yong³, YOU Chun-Ping^{1*}

[1. State Key Laboratory of Dairy Biotechnology, Shanghai Engineering Research Center of Dairy Biotechnology, Dairy Research Institute, Bright Dairy & Food Co., Ltd., Shanghai 200436, China; 2. School of Life Sciences, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3. SPX (Shanghai) Flow Technology Co., Ltd., Shanghai 201401, China]

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different direct steam infusion sterilized process and storage conditions on the formation and accumulation of furfural compounds. **Methods** The effects of different direct steam infusion sterilized process conditions on the content of Maillard reaction products such as furosine, lactulose and furfural compounds in liquid milk were studied by high performance liquid chromatography. The content of furfural compounds in pasteurized milk, direct steam infusion sterilized milk and ultra-high temperature sterilized milk were compared. Finally, 2 kinds of direct steam infusion sterilized process pilot test samples were selected to explore the

基金项目: 上海市国资委企业创新发展和能级提升项目(2022013)

Fund: Supported by Shanghai State-owned Assets Supervision and Administration Commission Enterprise Innovation Development and Upgrading Project (2022013)

*通信作者: 游春苹, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全、益生菌等。E-mail: youchunping@brightdairy.com

*Corresponding author: YOU Chun-Ping, Ph.D, Professor, Dairy Research Institute, Bright Dairy & Food Co., Ltd., No.1518, West Jiangchang Road, Jingan District, Shanghai 200436, China. E-mail: youchunping@brightdairy.com

changes of furfural compounds under the condition of 4, 25, 37°C. **Results** The content of furfural, lactulose and furfural compounds were closely related to the selected heat treatment intensity. Hydroxymethylfurfural was the most abundant furfural compound in milk, followed by furfural, and neither 5-methyl-2-furfural nor 2-furfuran methyl ketone was detected. According to the amount of furfural compounds produced, the order was ultra-high temperature sterilized process, direct steam infusion sterilized process and pasteurization process. During the storage period, the content of furfural compounds in milk was more stable at a lower storage condition (4°C). **Conclusion** The direct steam infusion sterilized can be used as a heat treatment process that extends the shelf life of liquid milk and produces relatively few Maillard reaction products. Suitable storage conditions can further control the accumulation of furfural compounds and improve the quality and safety level of milk.

KEY WORDS: liquid milk; furfural compounds; direct steam infusion sterilized; content distribution; storage condition

0 引言

生牛乳往往需要选用适宜的热加工工艺, 以达到充分杀灭有害微生物且适度保留营养物质的目的^[1]。牛乳热加工方式多样且热处理强度不尽相同。我国常见的牛乳热处理杀菌方式有 3 种: 低温长时巴氏杀菌(low temperature long time, LTLT)、高温短时巴氏杀菌(high temperature short time, HTST)以及超高温灭菌(ultra high-temperature sterilized, UHT)^[2-3]。按照热加工形式的不同, 一般又分为间接加热(选用板式、管式加热等热交换器)和直接加热(蒸汽注入式、蒸汽浸入式)两大类, 传统的热处理方式主要是间接加热^[4-5]。除 3 种经典的牛乳热加工方式外, 蒸汽浸入式直接杀菌(direct steam infusion sterilized, DSI)作为一种相对较新的热杀菌工艺, 目前已开始在乳制品行业应用, 有显著的工艺特点^[6]。相比于间接加热, DSI 作为直接加热的加工方式之一, 可以更完整地保留牛乳中的热敏性成分, 同时使有害微生物充分失活^[4]; 2015 年美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)将超巴氏灭菌(ultra pasteurization, UP)定义成一种加热温度大于等于 138 °C、至少持续 2 s 且通常可在冷藏条件下延长保质期的热加工方式^[7]。其中蒸汽浸入式超巴氏灭菌(direct steam infusion ultra-pasteurization, DSI-UP)作为杀菌强度介于巴氏杀菌和超高温灭菌之间的一种热加工工艺, 是用于生产延长货架期(extended shelf life, ESL)牛乳的方法之一^[8]; 不仅如此, 经 DSI 处理, 牛乳中蛋白、风味、糠氨酸等产品指标也发生区别于传统热加工工艺的变化^[9-10]。鉴于 DSI-UP 的工艺特点, 有必要深入探讨其对牛奶品质和安全的影

响。不同时间和温度组合的热加工工艺, 导致了牛乳受热强度的差异和美拉德反应程度的不同, 从而产生不同种类及含量的热加工副产物。既有报道表明美拉德反应在食物热加工过程广泛存在, 其副产物如羟甲基糠醛(hydroxymethylfurfural, HMF)等化学指标被用于茶叶加工过程和货架期品质的定量评估^[11]、蜂蜜新鲜度测定^[12]和市售婴儿配方奶粉受热程度评估^[13]等方面。乳品行业的“优

质乳工程”将糠氨酸纳入牛乳热损伤评价指标, 行业标准 NYT 939—2016《巴氏杀菌乳和 UHT 灭菌乳中复原乳的鉴定》将乳果糖和糠氨酸的比值(*R* 值)作为复原乳鉴定依据^[14]。选择单一或综合的评价指标十分必要, 有助于综合评判牛乳的品质^[15]。近年来, 关于糠醛类化合物的研究较多, 报道指出这类物质在各种热加工食物中广泛分布, 种类丰富、包括 HMF、糠醛(furfural, F)、2-呋喃甲基酮(2-furyl methyl ketone, FMC)和 5-甲基-2-糠醛(5-methyl-2-furfural, MF)等, 其中 HMF 和 F 最为多见^[15-17]。作为美拉德反应的中间产物, 糠醛类化合物受到反应物种类(如还原糖、氨基酸等)及浓度、pH、加热温度、加热时间、保存条件等多种方式的影响, 是理想的产品保存期和质量评价指标^[18-19]。目前, DSI 工艺与美拉德反应副产物含量的研究主要围绕糠氨酸、乳果糖展开, 基于 DSI 工艺开展的牛乳中糠醛类化合物等其他热加工产物的含量变化研究尚不多见。

本研究重点以糠醛类化合物为研究对象, 研究 13 种 DSI 工艺处理后牛乳中各类美拉德反应副产物的含量, 初步探究糠醛类化合物作为评价 DSI 牛乳受热强度评价指标的可行性; 通过与传统工艺生产的乳制品中糠醛类化合物含量的比较, 进一步明确 DSI 工艺较传统热加工工艺的优势; 最后, 结合保质期实验对比保存期内牛乳中糠醛类化合物在不同条件下累积的趋势及差异, 旨在探寻有效的糠醛类化合物减控措施, 进而提升乳品品质。上述研究有望为 DSI 工艺的研究应用和牛乳质量安全的保障提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料乳(上海金山牧场); 某品牌巴氏杀菌牛奶、DSI 牛乳、UHT 乳(上海某超市); 草酸二水合物(纯度 99.5%~102.5%, 上海安谱实验科技有限公司); 三氯乙酸(纯度 ≥99.0%, 国药集团化学试剂有限公司); HMF(纯度 98%)、F(纯度 99.5%)、FMC(纯度 95.5%)、MF(纯度 99.6%)(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);

乙腈、甲醇(色谱纯,德国默克股份两合公司)。

1.2 仪器与设备

THERM-8022 多功能超高温中试杀菌系统[斯必克(上海)流体技术有限公司]; PL2002 电子天平($d=0.01$ g)、AL104 电子天平($d=0.0001$ g)(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); SK5210HP 超声清洗仪(上海科导超声仪器有限公司); DK-8B 电热恒温水槽(上海精宏实验设备有限公司); ZWY-2102C 恒温培养振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司); Beckman Avanti J-30I 落地式离心机(美国贝克曼库尔特有限公司); ICH1102 恒温恒湿培养箱(美国墨尔特有限公司); 1200 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); Milli-Q 超纯水机[默克化工技术(上海)有限公司]; Waters Atlantis T3 色谱柱[15 cm×3.0 mm, 3 μ m, 沃特世科技(上海)有限公司]。

1.3 方法

1.3.1 高效液相色谱分析条件

选用填料粒径为 3 μ m 的反相 C₁₈ 色谱柱, 色谱柱: Waters Atlantis T3 (15 cm×3.0 mm, 3 μ m); 流动相: 流动相 A 为水, 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱: 0~10.0 min, 5% B~95% B, 10.0~12.0 min, 95% B, 12.0~12.1 min, 95% B~5% B, 12.1~20.0 min, 5% B; 流速 0.6 mL/min; 色谱柱温度: 30°C; 进样量: 5 μ L; 进样盘温度: 4°C; 紫外检测波长: 280 nm。

1.3.2 样品的前处理

称取 15 g 牛乳样品, 加入 5 mL 0.15 mol/L 当日现配草酸, 95°C 水浴加热 25 min, 冷却至室温; 再加入 3 mL 质量浓度 40 g/mL 三氯乙酸溶液 A, 振荡 10 min 后, 离心 (4355×g, 15 min); 取上清液倒入 25 mL 容量瓶, 滤渣加入 5 mL 4 g/mL 三氯乙酸溶液 B, 振荡 10 min 后, 离心 (4355×g, 15 min); 合并上清液, 加入 4 g/mL 5 mL 三氯乙酸溶液 B 定容至刻度; 取适量液体过 0.45 μ m 尼龙滤膜, 进色谱仪分析。

1.3.3 蒸汽浸入式工艺杀菌处理

采用蒸汽浸入式灭菌工艺, 设计不同的工艺参数, 依次对原料乳进行热处理, 工艺参数实验设计见表 1。随后检测牛乳中 3 种美拉德反应热生成物质(糠醛类化合物、糠氨酸、乳果糖)的含量并考察其差异。采用本课题组开发的高效液相色谱-紫外检测器(high performance liquid chromatography-ultraviolet detector, HPLC-UV)方法检测 4 种常见的糠醛类化合物^[20]。糠氨酸(以 100 g 蛋白质中含量计示)、乳果糖含量检测参照 NY/T 939—2016《巴氏杀菌乳和 UHT 灭菌乳中复原乳的鉴定》。

1.3.4 不同市售乳制品含量对比

对某品牌巴氏杀菌乳 A1、A2、某品牌 DSI 牛乳 B1、B2、某品牌 UHT 灭菌乳 C1、C2 进行检测并对比 6 种市售乳制品中糠醛类化合物的含量。

表 1 蒸汽浸入式灭菌实验设计

Table 1 Experimental design of direct steam infusion sterilized

不同 DSI 工艺	处理温度/°C	处理时间/s
工艺 1	134	0.25
工艺 2	134	0.37
工艺 3	137	0.25
工艺 4	137	0.37
工艺 5	146	0.12
工艺 6	146	0.17
工艺 7	149	0.12
工艺 8	155	0.12
工艺 9	155	0.17
工艺 10	137	4.00
工艺 11	140	4.00
工艺 12	143	4.00
工艺 13	146	4.00

1.3.5 保质期实验

选用表 1 中两种蒸汽浸入式灭菌工艺(工艺 12, 工艺 13)处理的液态乳, 命名为样品 D1 和 D2 分别保存于低温(冰箱, 4°C)、室温(空调常开, 25°C)、高温(恒温恒湿培养箱, 37°C), 然后依次对生奶, 并在保存期内于 0、5、10、20、30、40、50、60、90、120 d 取样, 检测样品中的糠醛类化合物。

1.3.6 数据处理

所有样品组均进行 3 次独立实验, 采用 Origin 9.0 作图, 并使用 GraphPad Prism 8.02 软件进行单因素方差分析和 Tukey 多重比较检验。

2 结果与分析

2.1 DSI 工艺参数的影响

美拉德反应与加热时间和处理温度密切相关, 美拉德反应各阶段产物的副产物含量能够定量评价产品的受热强度, 进而反映产品的品质^[21]。标准 NY/T 939—2016 中以 R 值来表示乳果糖与糠氨酸的比值, 通过对比参考值, 判定样品是否为复原乳。报道指出, 糠氨酸和乳果糖作为美拉德反应的热生成物质, 与产品的受热强度(加热温度和处理时间)呈正相关^[2]。因此也有报道将二者共同作为牛乳的热加工褐变指标^[22]。分析实验数据可知, 相比于生奶, 经 13 种的热加工工艺处理之后牛乳发生了不同程度的美拉德反应, 生成含量各不相同的糠氨酸、乳果糖, HMF 和 F, 含量分布如图 1(a)~(c)所示。计算所得 R 值(0.76~4.89)均分别大于 NY/T 939—016 中对应的参考值(0.5 或 1.0), 初步表明 DSI 工艺下液态乳的受热强度均低于复原乳的受热强度。

糠氨酸和乳果糖发生在美拉德反应初期, 二者的含量对比如图 1(a)所示。当加热温度较低、时间较短时(工艺 1~工艺 5), 糠氨酸分布范围是 12.5~13.1 mg/100 g 蛋白质,

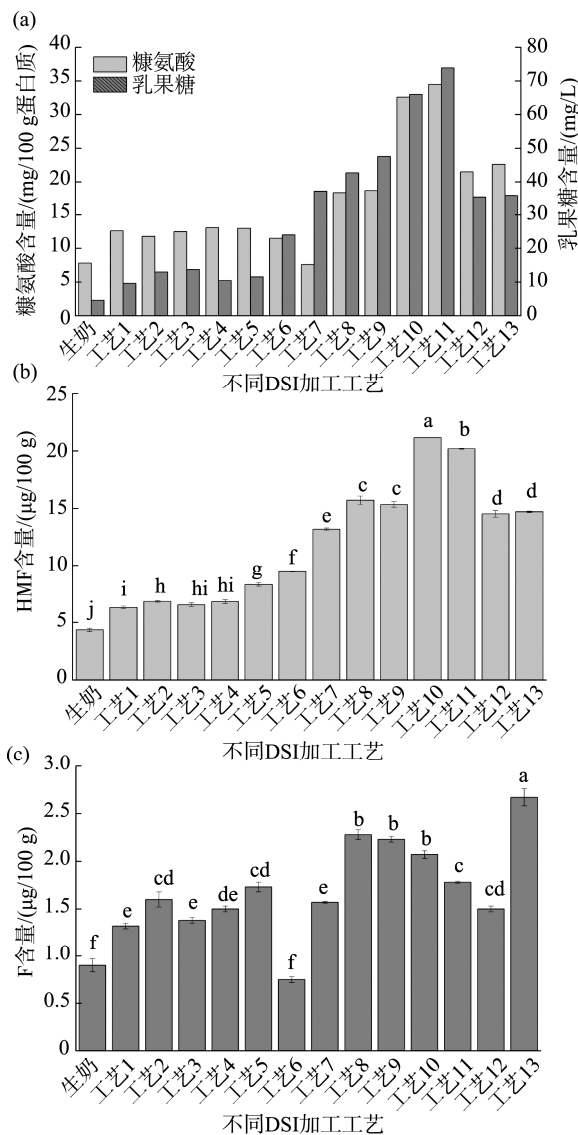
乳果糖分布范围是 9.6~13.7 mg/L; 随着加热温度的升高和加热时间的延长, 乳果糖含量递增至 73.9 mg/L(工艺 6~工艺 11), 而糠氨酸含量先略微下降至 7.6 mg/100 g 蛋白质, 再逐渐上升至 34.5 mg/100 g 蛋白质(工艺 8~工艺 11); 工艺 11 (140°C, 4.00 s)中的糠氨酸和乳果糖含量最高, 工艺 10 (137°C, 4.00 s)次之, 但均远低于传统超高温灭菌同等杀菌条件中糠氨酸(122.00 mg/100 g 蛋白质)和乳果糖(334.73 mg/L)的含量, 糠氨酸含量与受热强度密切相关, 且与既有报道数据(0~20 mg/100 g 蛋白质)较为接近, 进一步证实 DSI 工艺的受热强度低于超高温灭菌工艺^[8,23]。

糠醛类化合物是美拉德反应的中间阶段产物, 含量分布如图 1(b)和 1(c)所示, 其中 HMF 和 F 均有检出, FMC 和 MF 均未检出。与初级阶段产物类似, 当加热温度较低、时间较短时(工艺 1~工艺 5), HMF 含量均较低且基本上差异不大; 随着加热温度的提升和加热时间的延长, HMF 呈显著上升趋势(工艺 5~工艺 10); 工艺 10 (137°C, 4.00 s)中的 HMF 含量最高, 工艺 11 (140°C, 4.00 s)次之, 二者相差不多但显著高于其他组; 而 F 的变化趋势不规律, 最高热处理组(工艺 13)中含量最高; 经 DST-UP(工艺 10 和工艺 11)处理的牛乳, 其中的 HMF 含量均远低于传统超高温灭菌同等杀菌强度的 68.11 μg/100 g 和 81.77 μg/100 g 的含量, 对比来看 F 的含量变化则不如 HMF 显著^[20]。相比于 F, HMF 变化趋势与糠氨酸和乳果糖更相似, 表现为在特定的热处理条件下(134~140°C, 0.12~4.00 s)下与热加工强度正相关性, 初步具备评价牛乳受热强度的可行性, 但有待进一步验证。未来通过选用单一(如糠醛类化合物)或者组合的牛乳热加工品质评价指标, 有望更全面地定量反映及评价牛乳的质量安全。

重复开展工艺 10~工艺 13 的中试实验, 得到的结果与图 1 变化趋势基本一致, 即液态乳的受热强度与美拉德反应产物之间未能呈现完全正相关关系。具体表现为工艺 10 和工艺 11 得到的美拉德反应产物含量较接近且较高; 工艺 12 和工艺 13 得到的美拉德反应产物含量较接近但比工艺 10 和工艺 11 低, 二者受热强度更高但美拉德反应初期(糠氨酸、乳果糖)和中期(HMF)阶段产物却较前两者低。既有文献报道指出在传统间接加热(巴氏杀菌、超巴氏灭菌等)中, 当温度增至 135°C 时, 美拉德反应产物如糠氨酸和 HMF 剧增, 并与受热强度呈正相关关系^[21]。本研究采用 DSI 的方式, 4 种初期和中期阶段产物随受热强度的变化趋势略有不同, 有待开展详细的反应动力学研究进一步验证和讨论。

2.2 市售乳制品中糠醛类化合物含量对比

不同热处理工艺选用不同的加热温度和处理时间, 导致乳制品的受热强度及生成的美拉德反应产物的差异。HTST 常见处理条件是 75~85°C、15 s, UHT 常见的处理条件是 135~140°C、4 s, 一般采用间接加热^[3]。DSI 常见加热温度是 134~147°C、加热时间在 0.09~4.00 s 不等, 使用直接加热方式。



注: 不同字母表示组间具有显著性差异($P < 0.05$), 下同; (a)中数据是单次实验结果, 通过测试双平行的实验方法得到。

图 1 经 DSI 工艺处理的液态乳中热加工产物分布

Fig.1 Distribution of hot processing products in liquid milk treated by DSI process

选用 3 类分别经巴氏杀菌、DSI 杀菌和 UHT 工艺处理的市售乳制品, 每类各 2 种, 检测其中的糠醛类化合物, 含量分布如图 2(a)和(b)中 A 组、B 组和 C 组所示, 与中式实验样品类似, 市售乳制品中 HMF 和 F 均有检出, FMC 和 MF 均未检出。DSI 牛乳中的 HMF 和 F 含量与巴氏杀菌乳中较为接近, 且均显著低于 UHT 灭菌乳, 即 HMF 和 F 与牛乳受热强度整体表现出了良好的相关性。类似地, 任璐^[8]通过对比传统管式高温杀菌工艺和 DSI 工艺(147°C、0.09 s)生产的 2 种 ESL 牛乳发现, DSI 牛乳较前者而言糠氨酸生成量更低、保质期更长、品质更优且保留了少量的生物活性物质。DSI 工艺较传统的高温杀菌在减少美拉德反应过

程产物方面的优势,提示 DSI 工艺有望替代高强度的热处理杀菌的工艺来使用。

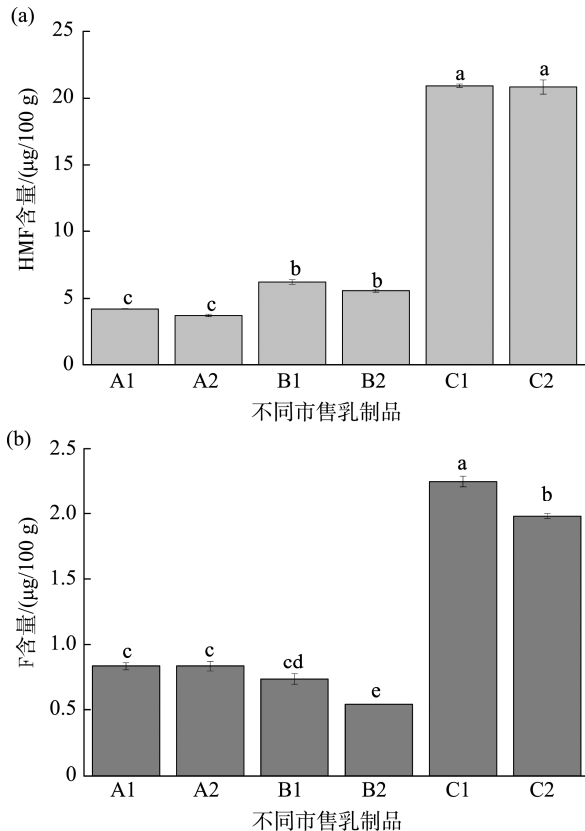


图 2 不同杀菌工艺市售液态乳中糠醛类化合物的比较
Fig.2 Comparison of furfural compounds in commercial liquid milk with different sterilization processes

2.3 不同保存条件的影响

在保存期后期(150 d 及以后),分别保存于 4、25 和 37°C 的两种样品,均有显著的乳清析出、分层等情况,这可能与 DSI-UP 这种直接加热的热处理方式导致牛乳中蛋白质颗粒沉积、凝胶化和纤溶酶活性增加有关,故保质期实验终点选择在 120 d^[24]。牛乳中糠醛类化合物的含量不仅受热加工过程中的各种因素影响,在随后的保存过程中,也与货架期内的保存温度、保存时间、水分活度等密切相关,部分报道指出湿度对该类值的影响不太显著,因此保质期实验对湿度不做考虑^[25-26]。糠醛类化合物的含量在不同的保存温度、不同保存时间下具有不同的变化趋势,对其含量变化的研究,一定程度上也可以为产品保存以及货架期预测提供了潜在的指导意义^[27]。

DSI-UP 样品 D1 (143°C, 4.00 s)货架期内糠醛类化合物含量变化,如图 3(a)、(b)、(c)所示。与生奶对比,热加工导致了糠醛类化合物显著升高。在货架期内于在 4°C 保存时糠醛类化合物含量较为稳定, HMF 的含量在 18.39~23.65 µg/100 g 小范围内波动, F 含量整体在 1.43~

2.17 µg/100 g 范围内波动;在 25°C 保存时, HMF 含量增长明显,先缓慢下降至 17.37 µg/100 g (20 d),随后整体呈上升趋势,货架期终点的值为 32.37 µg/100 g,而 F 变化不大,货架期终点的含量与 0 d 无显著性差异;在 37°C 保存时,糠醛类化合物显著积累, HMF 先略微下降,随后从 10 d 起显著增长至货架期终点的 79.4 µg/100 g,超过起点的 3 倍,而 F 则在 0~20 d 无显著性差异,随后由 20 d 起显著递增至 6.04 µg/100 g (90 d),货架期终点略有下降,为 4.48 µg/100 g (120 d)。

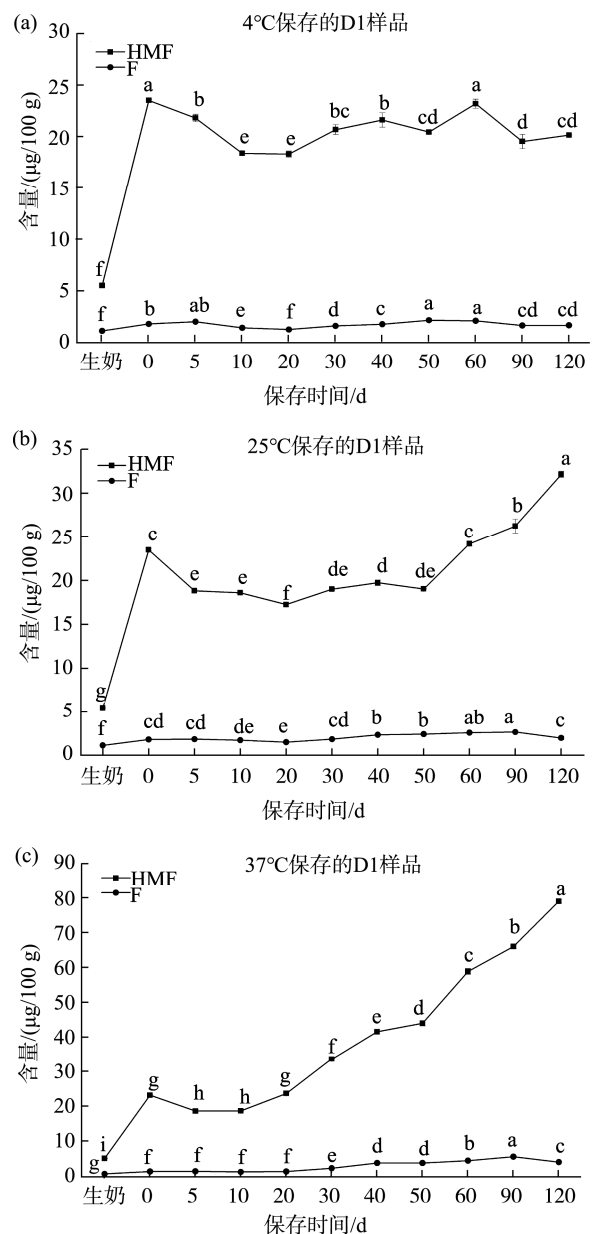


图 3 不同保存条件下 D1 样品中糠醛类化合物随保存时间的变化

Fig.3 Changes of furfural compounds in D1 samples with storage time under different storage conditions

DSI-UP 样品 D2 (146°C, 4.00 s) 货架期内糠醛类化合物含量变化如图 4(a)、(b)、(c) 所示, 与样品 D1 变化趋势类似。在 4°C 保存时较为稳定, HMF 在第 0 d 和 90 d 的含量无差异, F 在第 0 d 和 120 d 的含量无差异; 在 25°C 温度保存时糠醛类化合物含量有所增长, HMF 在 0 d 和 50 d 的含量无差异, 随后显著上升, 货架期终点为 35.26 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 而 F 先下降 (20 d), 后显著上升至 3.13 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 最后在货架期终点稳定在 2.53 $\mu\text{g}/100\text{g}$; 在 37°C 保存时, HMF 和 F 变化更显著, HMF 在第 0 d 和 10 d 的含量无差异, 随后从 10 d 起显著增长至货架期终点的 88.55 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 为起点的 4.76 倍, 而 F 先略微下降, 随后由 1.71 $\mu\text{g}/100\text{g}$ (20 d) 递增至 6.50 $\mu\text{g}/100\text{g}$ (90 d), 货架期终点 F 略有下降, 为 5.30 $\mu\text{g}/100\text{g}$ (120 d), 是货架期起点的 2.77 倍。

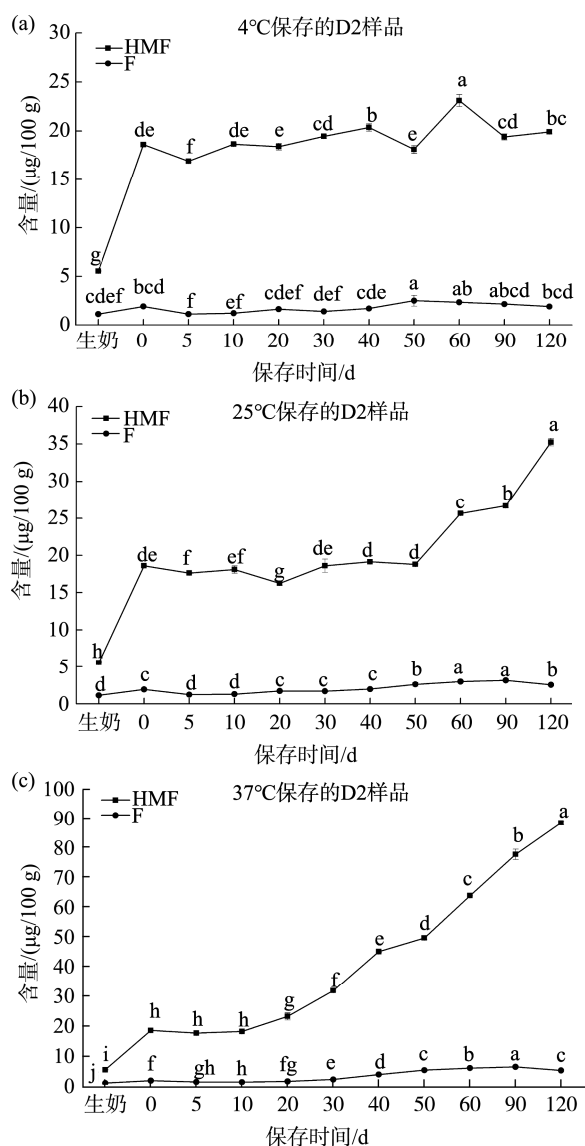


图 4 不同保存条件下 D2 样品中糠醛类化合物随保存时间的变化
Fig.4 Changes of furfural compounds in D2 samples with storage time under different storage conditions

D2 组样品在货架期起点的 HMF 和 F 含量低于 D1 组, 但货架期终点的 HMF 和 F 均高于 D1 组, 这可能与 D2 样品起始受热强度较高有关。而从整体变化趋势来看, D1 和 D2 样品的表现较为一致, 二者均在 4°C 保存时保持了含量的稳定, 而 25°C 和 37°C 保存都会导致 HMF 不同程度的积累, 后者则更为明显, 证实了 25°C 和 37°C 保存给产品带来的潜在安全风险, 同时表明较低的保存温度更有利于保存牛乳, 进而降低潜在安全风险。

DSI 牛乳在保存期内的含量变化与既有文献报道中经其他杀菌工艺生产的牛乳在货架期内的变化趋势接近^[16,26]。国外一项针对婴幼儿乳粉开展的研究提出美拉德反应在产品保存期内持续发生, 其副产物含量在同等保存时间下与保存温度呈正相关^[28-29]。例如, LI 等^[30]以经 HISI、HIST、UP、UHT 等 5 种热处理工艺加工的全脂乳粉为研究对象, 验证了热处理强度与美拉德反应副产物形成及货架期内累积的正向关系, 此外随着保存时间的延长, 糠氨酸和 HMF 含量也显著增加。同样, 本课题组借助零乳糖牛乳开展的保存期实验研究证实了 60°C 保存导致了 HMF 和 F 的剧增, 而 25°C 保存时二者含量较稳定^[31]。液态乳的保质期通过 DSI 等工艺得以延长, 然而部分报道也指出相关工艺也使得牛乳在保存期内保有蒸煮味、硫磺味等异常风味, 而货架期内牛乳暴露于光线同样可能导致产品风味的改变, 由于产品风味与消费者接受度密切相关, 因此在选择产品热加工工艺过程中还需要考察风味等感官指标^[9,32]。

3 结论

美拉德反应副产物糠氨酸、乳果糖以及 HMF 的生成量与 DSI 热加工强度具有相关性, 3 类评价指标能够较好的反映牛乳的受热强度; 考虑到 DSI 不仅使得糠醛类化合物生成量均显著低于 UHT 工艺, 且较巴氏杀菌工艺具有更长的保质期, 因此可以作为一种较为理想的热加工工艺来使用; 糠醛类化合物作为美拉德反应的中间过程产物之一, 在 25°C、37°C 保存条件下, 牛乳中糠醛类化合物的不同程度累积且后者更甚, 这一现象在货架期后期更为显著, 因此低于 25°C、特别是 4°C 保存可减少货架期 DSI 牛乳中糠醛类化合物的积累。综上所述, 热加工方式、工艺参数、货架期内的保存条件应当成为减控牛乳热加工产物的关键点。

同时需要注意, 牛乳的美拉德反应过程复杂, 阶段多、产物多, 影响因素多^[33-34]。经 DSI-UP 热处理后, 最高热处理强度组 (146°C, 4.00 s) 较次高热处理强度组 (143°C, 4.00 s) 出现糠醛类化合物等热加工产物生成量下降的情况, 提示可能需要纳入更多的评价指标来厘清牛乳热加工过程多种美拉德反应副产物在不同过程的动态

变化,进而建立综合性的评价指标来评估美拉德反应产物和受热强度之间的关系,以上研究也有望成为乳品质量安全研究新方向之一。

参考文献

- [1] VANDEN-OEVER SP, MAYER HK. Analytical assessment of the intensity of heat treatment of milk and dairy products [J]. *Int Dairy J*, 2021, 121: 105097.
- [2] ZHANG YM, YI SN, LU J, *et al.* Effect of different heat treatments on the Maillard reaction products, volatile compounds and glycation level of milk [J]. *Int Dairy J*, 2021, 123: 105182.
- [3] 扶晓菲, 邢倩倩, 游春苹. 牛乳中常见热敏性生物活性物质的研究进展[J]. *中国乳品工业*, 2020, 48(11): 30–34.
- FU XF, XING QQ, YOU CP. Research progress of common heat-sensitive bioactive substances in cow's milk [J]. *China Dairy Ind*, 2020, 48(11): 30–34.
- [4] EISNER MD. Direct and indirect heating of milk-A technological perspective beyond time-temperature profiles [J]. *Int Dairy J*, 2021, 122: 105145.
- [5] KELLEHER CM, O'MAHONY JA, KELLY AL, *et al.* The effect of direct and indirect heat treatment on the attributes of whey protein beverages [J]. *Int Dairy J*, 2018, 85: 144–152.
- [6] JO Y, BENOIST DM, BARBANO DM, *et al.* Flavor and flavor chemistry differences among milks processed by high-temperature, short-time pasteurization or ultra-pasteurization [J]. *J Dairy Sci*, 2018, 101(5): 3812–3828.
- [7] Food And Drug Administration. 2015. 21 CFR 131.3. Accessed May 9, 2016 [Z].
- [8] 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.
- REN L. Effects of different sterilization processes on the quality of extended shelf-life milk [J]. *J Dairy Sci Technol*, 2022, 45(3): 9–13.
- [9] LEE AP, BARBANO DM, DRAKE MA. The influence of ultra-pasteurization by indirect heating versus direct steam injection on skim and 2% fat milks [J]. *J Dairy Sci*, 2017, 100(3): 1688–1701.
- [10] JO Y, CARTER BG, BARBANO DM, *et al.* Identification of the source of volatile sulfur compounds produced in milk during thermal processing [J]. *J Dairy Sci*, 2019, 102(10): 8658–8669.
- [11] PÉREZ-BURILLO S, JIMÉNEZ-ZAMORA A, PÁRRAGA J, *et al.* Furosine and 5-hydroxymethylfurfural as chemical markers of tea processing and storage [J]. *Food Control*, 2019, 99: 73–78.
- [12] MASHHADI A, BAVALI A, MOKHTARI F. Assay of honey freshness by a novel optical technique [J]. *Sci Rep-UK*, 2022, 12(1): 901.
- [13] SABATER C, MONTILLA A, OVEJERO A, *et al.* Furosine and HMF determination in prebiotic-supplemented infant formula from Spanish market [J]. *J Food Compos Anal*, 2018, 66: 65–73.
- [14] 王加启, 郑楠, 李松励, 等. 优质乳工程:理论与实践[J]. *中国乳业*, 2016, (10): 2–9.
- WANG JQ, ZHENG N, LI SL, *et al.* Quality milk engineering: Theory and practice [J]. *China Dairy*, 2016, (10): 2–9.
- [15] SHI XM, WU Q, REN DD, *et al.* Research of the determination method of furfurals and furosine in milk and the application in the quality evaluation of milk [J]. *Qual Assur Saf Crop*, 2022, 14(1): 12–23.
- [16] 扶晓菲. 零乳糖牛乳中糠醛类化合物含量变化[J]. *食品工业*, 2021, 42(6): 88–92.
- FU XF. The changes of furfural compounds in lactose-free milk [J]. *Food Ind*, 2021, 42(6): 88–92.
- [17] WU Q, SHI XM, REN DD, *et al.* A rapid and sensitive method for simultaneous quantification of seven furfural compounds in milk powder based on GC-MS/MS combined with QuEChERS method [J]. *Food Sci Technol Res*, 2021, 27(4): 671–679.
- [18] FARAG MR, ALAGAWANY M, BIN-JUMAH M, *et al.* The toxicological aspects of the heat-borne toxicant 5-hydroxymethylfurfural in animals: A review [J]. *Molecules*, 2020, 25(8): 1941.
- [19] NOWAK A, JANOSZKA B, SZUMSKA M, *et al.* Furfural, hydroxymethylfurfural and furosine as maillard reaction markers in fruit based foods including jams and baby food [J]. *J Microb Biotechnol Food*, 2021, 11(3): e1384.
- [20] XING QQ, MA YR, FU XF, *et al.* Effects of heat treatment, homogenization pressure, and overprocessing on the content of furfural compounds in liquid milk [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100 (14): 5276–5282.
- [21] 依胜男, 芦晶, 逢晓阳, 等. 热处理对牛乳美拉德反应程度及挥发性成分的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 9–15.
- YI SN, LU J, FENG XY, *et al.* Effect of heat treatment on maillard reaction degree and volatile components of milk [J]. *Food Sci*, 2021, 42(14): 9–15.
- [22] 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]. *J Food Sci Technol Mys*, 2017, 54(9): 2737–2745.
- [23] 刘璐璐, 张贵斌, 徐春伟, 等. 不同加热条件对牛奶糠氨酸、乳果糖含量的影响[J]. *现代食品*, 2019, (17): 68–70.
- LIU LL, ZHANG GB, XU CW, *et al.* Effects of different heating conditions on the contents of milk furosine and lactulose [J]. *Mod Food*, 2019, (17): 68–70.
- [24] GRAF B, KOHLER E, ROSENBERGER M, *et al.* Shelf-stable milk produced by microfiltration and microwave heating: Effects of processing and storage [J]. *J Food Eng*, 2021, 311: 110734.
- [25] WANG MQ, YUAN XW, ZHENG Y, *et al.* Maillard reaction indicators formation, changes and possible intake in infant formula produced by different thermal treatments during domestic use [J]. *Food Chem*, 2022,

- 395: 133576.
- [26] 曹庆, 邢倩倩, 扶晓菲, 等. 不同贮存条件下 UHT 咖啡牛奶中糠醛类化合物含量变化研究[J]. 中国乳品工业, 2020, 48(10): 21–24.
- CAO Q, XING QQ, FU XF, *et al.* Study on the changes of furfural compounds in uht coffee milk under different storage conditions [J]. China Dairy Ind, 2020, 48(10): 21–24.
- [27] PRASAD R, ALOK J, SAWINDER K, *et al.* Chemical kinetic modeling of nutriceal based fermented baby food for shelf life prediction [Z]. 2019.
- [28] CHÁVEZ-SERVÍN JL, CASTELLOTE AI, LÓPEZ-SABATER MC. Analysis of potential and free furfural compounds in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography: Evolution during storage [J]. J Chromatogr A, 2005, 1076(1): 133–140.
- [29] MOREIRA R, MARIA CAB, PIETROLUONGO M, *et al.* Chemical changes in the volatile fractions of Brazilian honeys during storage under tropical conditions [J]. Food Chem, 2010, 121: 697–704.
- [30] LI Y, QUAN W, JIA XD, *et al.* Profiles of initial, intermediate, and advanced stages of harmful Maillard reaction products in whole-milk powders pre-treated with different heat loads during 18 months of storage [J]. Food Chem, 2021, (12): 129361.
- [31] 曹庆. 含复原乳的酸奶和添加不同糖的调制乳中糠醛类化合物含量的研究[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- CAO Q. Study on the contents of furfural compounds in yoghurt containing reconstituted milk and modulated milk containing different sugars [D]. Shanghai: Shanghai University, 2020.
- [32] HARWOOD WS, CARTER BG, CADWALLADER DC, *et al.* The role of heat treatment in light oxidation of fluid milk [J]. J Dairy Sci, 2020, 103(12): 11244–11256.
- [33] 扶晓菲, 吕红, 游春苹. 热加工食物中糠醛类化合物的剂量安全与减控研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(24): 8050–8057.
- FU XF, LV H, YOU CP. Research progress on dose safety and mitigation strategy of furfural Compounds in heat-processed food [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(24): 8050–8057.
- [34] LI Y, JIA XD, WNG ZJ, *et al.* Characterizing changes in Maillard reaction indicators in whole milk powder and reconstituted low-temperature pasteurized milk under different preheating conditions [J]. J Food Sci, 2022, 87(1): 193–205.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



扶晓菲, 硕士研究生, 主要研究方向为乳品安全。

E-mail: fuxiaofei@brightdairy.com



游春苹, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全、益生菌等。

E-mail: youchunping@brightdairy.com