

doi:10.3969/j.issn.1005-8141.2020.02.010

补饲大熊猫幼仔奶粉的气味特点与香气成分研究

鲜义坤^{1,2}, 王承东^{3,4}, 林俊帆¹, 李果^{3,4}, 李裕冬¹, 孔凌⁵, 熊铁一¹, 张贵权^{3,4}

(1. 四川省自然资源科学研究院, 四川 成都 610041; 2. 峨眉山生物资源实验站, 四川 峨眉山 614201;

3. 大熊猫国家公园珍稀动物保护生物学国家林业和草业局重点实验室, 四川 卧龙 623006; 4. 中国大熊猫保护研究中心, 四川 卧龙 623006;

5. 成都大帝汉克生物科技有限公司, 四川 成都 611130)

摘要:为了探寻大熊猫幼仔食物中的香气物质,用嗅感品评、电子鼻、顶空—固相微萃取—气质联用法对补饲大熊猫幼仔的两种奶粉(A和B)进行气味特点与香气成分研究。结果表明:相比而言,奶粉A的气味特点是香气韵调较多,浓度较强,甜度明显,气味扩散性较好;奶粉B的气味特点是腥气突出,气味持久性较好。在奶粉A中,共发现58种香气成分。在奶粉B中,共发现40种香气成分。根据测试结果,进一步讨论了大熊猫幼仔喜欢的食物香气韵调与用HS-SPME-GC-MS法分析奶粉中VOCs的关键技术节点。

关键词:大熊猫;幼仔;奶粉;气味;挥发性有机物质;香气成分;电子鼻;顶空—固相微萃取—气质联用;四川卧龙

中图分类号:S864 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-8141(2020)02-0164-10

Research on Odor Characteristics and Aroma Components in Milk Powders Supplementally Fed to Captive Giant Panda's Cubs

XIAN Yi-kun^{1,2}, WANG Cheng-dong^{3,4}, LIN Jun-fan¹, LI Guo^{3,4}, LI Yu-dong¹, KONG Ling⁵, XIONG Tie-yi¹, ZHANG Gui-quan^{3,4}

(1. Sichuan Provincial Academy of Natural Resource Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Emeishan Biological Resources Research Station, Emeishan 614201, China;

3. Key Laboratory of SFGA on Conservation Biology of Rare Animals in the Giant Panda National Park, Wolong 623006, China;

4. China Conservation and Research Center for the Giant Panda, Wolong 623006, China;

5. Dadihank Biotech Corp., Chengdu 611130, China)

Abstract: In order to seek the aromatic materials in foodstuffs of captive giant panda's cubs, two kinds of milk powders (A and B) supplementally fed to captive giant panda's cubs were researched by using olfactory evaluation, electronic nose and HS-SPME-GC-MS for odor characteristics and aroma components. Comparatively speaking, milk powder A in odor characteristics had more aromatic notes, stronger odor concentration, obviously sweeter smell and better odor diffusivity. Milk powder B in odor characteristics had predominant fishy smell and better odor permanency. 58 aroma components were discovered in milk powder A. 40 aroma components were discovered in milk powder B. Based on the testing results, aromatic notes in foodstuffs loved by captive giant panda's cubs and key technical nodes for VOCs in milk powders analyzed by HS-SPME-GC-MS were discussed.

Key words: giant panda; cub; milk powder; odor; VOCs; aroma component; electronic nose; HS-SPME-GC-MS; Sichuan Wolong

大熊猫 (*Ailuropoda melanoleuca*) 属世界生物多样性保护成功的珍稀动物。“育幼存活难”是大熊猫人工繁殖过程中的三大难题之一,虽然获得一些技术突破,但仍在不断完善。在大熊猫繁育过程中,50%左右的妊娠母兽1胎产2仔,极个别的妊娠母兽产3仔^[1],泌乳量难以满足2—3仔快速生长发育需要;有的母兽分娩后弃仔、不会哺乳,需用其他动物乳汁或奶粉进行人工喂养或补饲。选择既诱食(香气)又

喜食(滋味、质地)还能满足幼仔营养需要的乳汁或奶粉已成为人工育幼的关键技术之一,因此有必要探究大熊猫幼仔喜食物的香气及其呈香物质。

电子鼻又称气味扫描仪,根据仿生学原理制成,用于检测样品中挥发性成分整体的气味信息;顶空(HS)—固相微萃取(SPME)—气相色谱(GC)—质谱(MS)联用技术是当今国内外分析样品中未知混合型挥发性有机物质(VOCs)的主流方法。部分学者用电子鼻技术检测过牛奶粉^[2]、羊奶粉^[3]、婴儿奶粉^[4]中的挥发性成分,用HS-SPME-GC-MS法分析过羊乳^[5]、牛乳^[6,7]、猪乳^[8,9]、羊奶粉^[10-12]、牛奶粉^[12]、驴奶粉^[13]中的风味物质,为本研究提供了可供参考的方法。我们曾用非极性毛细管色谱柱对大熊猫幼仔补饲两种奶粉的挥发性成分进行过初步分析,但探寻出的VOCs和香气成分数量不及预期^[14]。

收稿日期:2019-10-16;修订日期:2019-12-24

基金项目:2017年国家林业和草业局大熊猫国际合作资金项目;2017年四川省科技基础条件平台项目(编号:2017TJPT0030)。

第一作者简介:鲜义坤(1963-),男,四川省南部人,硕士,副研究员,主要从事珍稀濒危野生经济动物养殖研究。

通讯作者简介:张贵权(1967-),男,重庆市黔江人,教授级高级工程师,主要从事珍稀濒危野生动物饲养繁殖研究。

本文改用强极性毛细管色谱柱等 HS-SPME-GC-MS 方法中的关键技术节点,采用电子鼻技术,再结合专业人员的嗅感品评进一步研究这两种奶粉的气味特点与香气成分,旨在从补饲奶粉中探寻大熊猫幼仔喜食物的气味韵调、整体气味信息和更多的香气物质,为筛选大熊猫幼仔专用诱食剂原料提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供测奶粉

供测奶粉为两种:奶粉 A,为美国某企业生产;奶粉 B,为我国某中外合资企业生产,属婴儿配方奶粉,适用于喂养 0—6 月龄的婴儿。这两种奶粉均在中国大熊猫保护研究中心(简称“大熊猫中心”)用于补饲大熊猫幼仔多年。奶粉 A 样品采自大熊猫中心卧龙神树坪基地,奶粉 B 从成都市某超市购买,与大熊猫中心卧龙神树坪基地饲喂的品牌、型号和适用月龄一致。首先,将样品置入已清洗干净并经湿热高温灭菌除味(高温→室温→高温,热冷间歇,重复 3 次)的 10mL 棕色玻璃瓶中,旋紧瓶盖,再用无味的封口膜缠绕瓶盖与瓶颈结合处数圈密封,防止奶粉气味散失和环境气味串入,置于 -20℃ 冰箱中保存待测。

1.2 分析仪器

PEN 3 型电子鼻(德国 Airsense 公司出品)内置 10 个不同的金属氧化物传感器,分别对不同类别的挥发性物质予以响应(表 1)。GC-MS 联用仪(Agilent 7890B-5977B)、石英毛细管色谱柱(HP-INNOWax, 30m × 0.25mm × 0.25μm)、20mL 顶空瓶及其相应密封垫和铝盖由美国 Agilent 公司出品。SPME 纤维头(75μm CAR/PDMS)、SPME 手动进样手柄由美国 Supelco 公司出品,其他器材和用品为测试分析室常规配置。

表 1 PEN3 型电子鼻传感器信息

阵列序号	传感器名称	性能描述	检测范围 (mg/mL)
R ₁	W1C	对芳香类物质灵敏	10
R ₂	W5S	对氮氧化物很灵敏,尤其是阴性氮氧化物	1
R ₃	W3C	氨类,对芳香成分敏感	10
R ₄	W6S	主要对氢化物有选择性	100
R ₅	W5C	短链烷烃,芳香型化合物灵敏	1
R ₆	W1S	对甲基类敏感	100
R ₇	W1W	对无机硫化物、萜烯类敏感	1
R ₈	W2S	对醇、醛和酮类敏感	100
R ₉	W2W	芳香成分,对有机硫化物敏感	1
R ₁₀	W3S	对长链烷烃敏感	100

1.3 香气品评方法

称取 1.0g 奶粉置入干净无味的 50mL 的烧杯

中,由长时间从事饲料或食品调味剂工作的专业人员通过嗅觉感知和辨别奶粉散发出的香气韵调与强弱等,描述并记录嗅辨结果。品评小组由 6 名人员(其中女性 3 名)组成,平均年龄 43 岁,无嗅觉疾患和临床感冒症状,在适宜的室内环境中(室温 24—25℃,自然气压与湿度)品评,最后由品评小组负责人对嗅辨结果进行汇总、分析并确定奶粉中的香气特点。

1.4 电子鼻测试方法

准确称取 0.700g 奶粉(精确至 0.001g)置入干净无味的烧杯中,再加入 14.0mL 温水(纯净水),搅拌至完全溶解后,准确地量取 5mL 奶液置入 20mL 干净无味的样品瓶中,迅速将带有密封垫圈的瓶帽旋紧,室温下平衡 1.5h 后,直接将进样针头插入样品瓶,采用顶空吸气法测试。完成一次检测后待系统自动清零和标准化后再进行第二次顶空采样,每个样品平行测定 3 次。测试参数为样品准备时间 5s、检测时间 180s、测量计数 1s、自动调零时间 5s、清洗时间 90s,内部流量 400mL/min、进样流量 8mL/min。所得数据经仪器自带软件 Winmuster 和 Origin pro 2018 自动统计分析。

1.5 HS-SPME-GC-MS 方法

HS-SPME 方法:称取 2.0g 奶粉置入 20mL 的顶空瓶中,迅速用密封垫和铝盖密封;将已老化的 SPME 纤维头(250℃ 下老化)插入顶空瓶,推出 SPME 纤维头至离奶粉平面约 1cm 处;将顶空瓶与 SPME 纤维头置于电热恒温水浴锅内,固定,70℃ 或 80℃ 温度下分别顶空萃取 1h;拔出 SPME 纤维头后快速插入 GC 进样口,推出 SPME 纤维头解吸。

GC-MS 方法:按相关文献^[15]中的测试方法二进行仪器分析。

2 结果与分析

2.1 两种补饲奶粉的香气品评

奶粉 A 的香气韵调描述:淡淡的奶香气,略带乳脂香和奶腥气;微弱的青香气,甜度明显;有人嗅辨出豆香气、发酵样酸香气。奶粉 B 的香气韵调描述:较淡的奶香气,略带乳脂香,奶腥气突出。相对而言,奶粉 A 的香气韵调较多、浓度较强、腥气较淡、甜度明显、气味扩散性较好但持久性较差;奶粉 B 的香气韵调较少、浓度较淡、腥气突出、气味扩散性较差但持久性较好。

2.2 两种补饲奶粉的电子鼻测试结果

传感器响应值:从图 1 和图 2 可见,奶粉 A 和奶

粉 B 的响应曲线存在明显不同,奶粉 A 在 R₂ 和 R₇ 传感器上的响应峰值均明显低于奶粉 B。当连续吸附 40s 以后,奶粉 A 在 R₆ 传感器上的响应值最高,且一直持续到测试结束;而奶粉 B 在吸附 100s 后 R₆ 传感器的响应值才达到最高。当 180s 测试结束时,奶粉 A 响应值排前三位的传感器依次为 R₆、R₈ 和 R₂,奶粉 B 依次为 R₆、R₇ 和 R₂。从表 1 可见,奶粉 A 和奶粉 B 的挥发性成分存在部分差异。

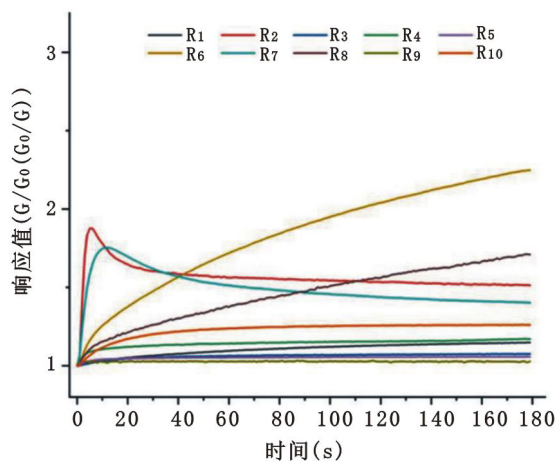


图 1 奶粉 A 的电子鼻响应曲线

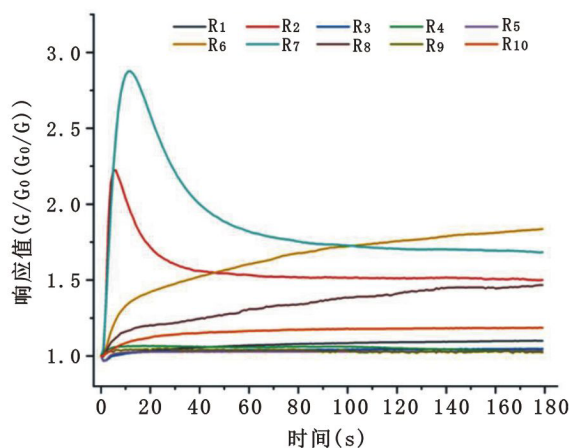


图 2 奶粉 B 的电子鼻响应曲线

从图 3 可知,180s 时奶粉 A 和奶粉 B 在 R₁、R₂、R₃、R₅、R₉、R₁₀ 传感器上的响应值差异均较小,但奶粉 A 在 R₄、R₆、R₈ 传感器上的响应值均高于奶粉 B,奶粉 B 仅 R₇ 传感器上的响应值高于奶粉 A。从表 1 可见,这两种奶粉中挥发性成分差异的主要贡献物质类别为氢化物、甲基类、无机硫化物、萜烯类、醇类、酮类和醛类。

主成分分析(PCA):PCA 分析是降低数据维度和解决多重共线性问题最常用的多变量统计方法,其原理是利用降维思想,通过研究指标体系内在结构之间的关系,把多指标转化为少数几个相互独立且包含原有指标大部分信息的综合指标。

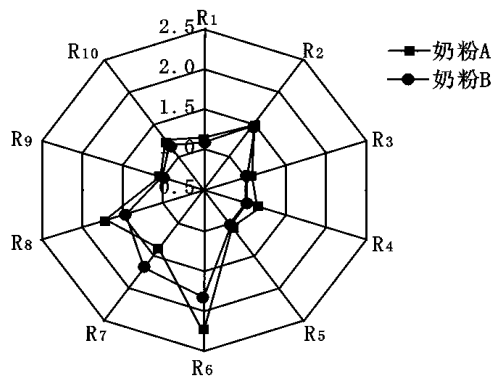


图 3 奶粉 A 和奶粉 B 的电子鼻雷达图

从图 4 可见,奶粉 A 和奶粉 B 的电子鼻数据信息点所在的椭圆区域分别位于图中的不同区域,说明 PCA 法可用于对这两种奶粉中挥发性成分的识别分析。第一主成分(PC1)贡献率为 74.58%,第二主成分(PC2)贡献率为 24.20%,累积贡献率高达 98.78%,表明前两个主成分所代表的信息能完整反映样品的整体气味信息,奶粉 A 和奶粉 B 在 PC2 上存在较大差异。这两种奶粉所在区域没有交叉重叠,彼此独立成簇且相互有一定的距离,表明两种奶粉的整体气味信息差别显著,PCA 法能将其准确区分。

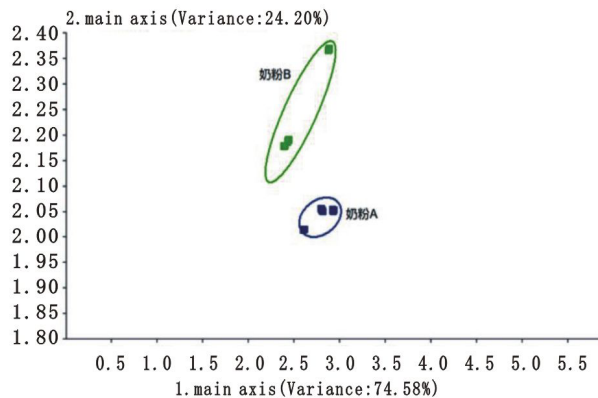


图 4 奶粉 A 和奶粉 B 的电子鼻 PCA 分析

线性判别分析(LDA):LDA 分析是在 PCA 分析的前提下将挥发性物质的响应信号进行进一步优化处理,与 PCA 分析的主要区别在于 LDA 分析更注重同类别组分在空间中的分布状态和彼此之间的距离,将数据之间的差异性进一步扩大,可提高分类精度。

从图 5 可见,奶粉 A 和 B 的 LD1 与 LD2 贡献率分别为 99.63% 和 0.05%,累积贡献率高达 99.68%,能较好地反映样品的整体气味信息。这两种奶粉的空间分布均无任何重叠,且相距较远,差异主要在 LD1 上,表明两种奶粉的气味信息差别较大,可见利用电子鼻中的 LDA 模式能准确识别其整体气味信息的差异。

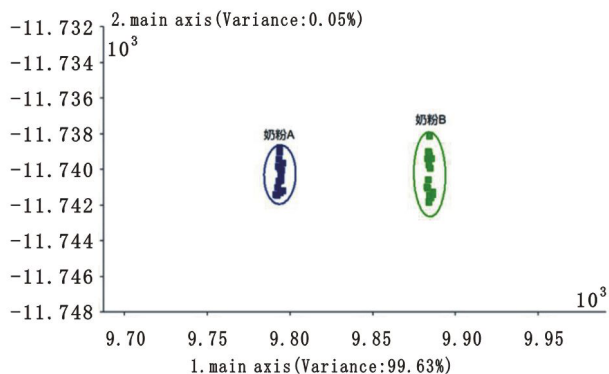


图5 奶粉A和奶粉B的电子鼻LDA分析

载荷分析(LA):不同传感器在LA分析图中的不同位置可反映传感器对样品气味贡献的大小,距离原点越远,表示此传感器在挥发性成分分析中所起的作用越大;反之,说明该传感器的贡献越小。

从图6可见,对第一主成分贡献较大的传感器为R₆,其他依次为R₇、R₈和R₁;对第二主成分贡献较大的传感器为R₂,其余依次为R₈和R₇;R₃、R₄、R₅、R₉、R₁₀传感器对第一主成分和第二主成分的贡献率均较小,因为集中分布在0点附近,可见这5个传感器所对应的挥发性物质在这两种奶粉中差异均较小。从表1可知,这两种奶粉的主要挥发性化合物类别可能为:甲基类、醇类、醛类、酮类、无机硫化物、萜类、氮氧化物、芳香类,这些类别的挥发性成分构成了这两种奶粉的整体气味信息,可能因为它们含量不同,导致其整体气味呈现较大差异。

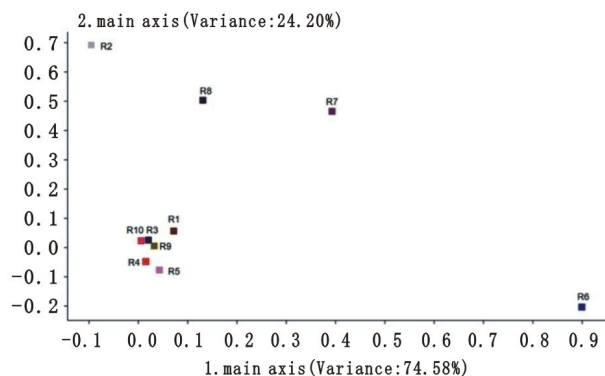


图6 奶粉A和奶粉B的电子鼻LA分析

2.3 两种补饲奶粉中的VOCs和香气成分

奶粉A中的VOCs:经70℃HS-SPME预处理

1h和GC-MS测试,奶粉A中的VOCs组成见图7、表2。从图7和表2可见,确定(匹配度≥80%,下同)的VOCs有76种,分别归类于醇14种、酚1种、醛6种、酮6种、羧酸6种、酯1种、内酯3种、烷烃2种、烯炔4种、芳香烃29种、含硫化合物3种、杂环化合物1种,相对含量排前五位的VOCs为己醛(10.95%)、2-丙醇(6.32%)、1,3-二甲基苯(5.18%)、丙酮(4.56%)、α-蒎烯(4.18%),累计为31.19%。经80℃HS-SPME预处理1h和GC-MS测试,奶粉A中的VOCs组成见图8、表2。从图8和表2可见,确定的VOCs有87种,分别归类于醇12种、酚1种、醛10种、酮7种、羧酸7种、酯3种、内酯3种、烷烃2种、烯炔5种、芳香烃27种、含硫化合物4种、杂环化合物6种,相对含量排在前五位的VOCs分别为己醛(11.22%)、戊醛(5.20%)、2-丙醇(4.76%)、丙酮(3.73%)、1,3,5-三甲基苯(2.99%),累计为27.90%。

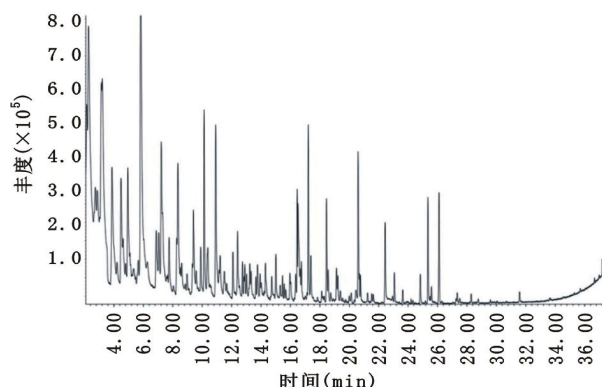


图7 奶粉A经70℃HS-SPME处理1h的VOCs总离子流色谱图

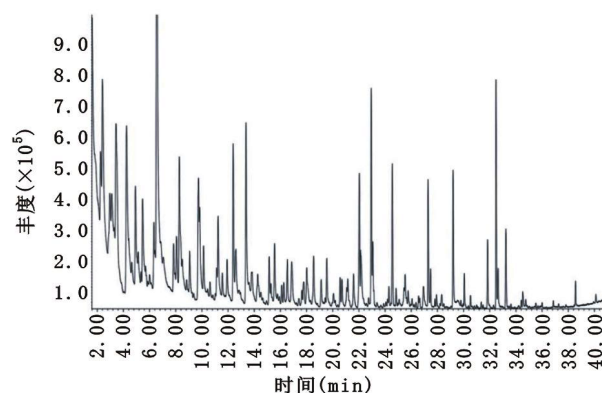


图8 奶粉A经80℃HS-SPME处理1h的VOCs总离子流色谱图

表2 奶粉A中的VOCs

序号	VOCs名称	70℃HS-SPME 1h			80℃HS-SPME 1h			家畜乳汁与奶粉中被检出的文献	与奶粉B异同成分
		保留时间(min)	匹配度(%)	相对含量(%)	保留时间(min)	匹配度(%)	相对含量(%)		
1	丙醛	2.147	91	0.95	2.259	91	1.06		x
2	丙酮	2.276	80	4.56	2.398	80	3.73	[6,7,10,11]	√
3	乙酸乙酯	2.739	72	0.64	2.945	80	1.55	[7,13]	x
4	2-丙醇	3.137	90	6.32	3.433	86	4.76		x
5	戊醛	3.933	86	3.48	4.224	91	5.20	[7,13]	√

(续表 2)

序号	VOCs 名称	70℃ HS - SPME 1h			80℃ HS - SPME 1h			家畜乳汁与奶粉中被检出的文献	与奶粉 B 异同成分
		保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)	保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)		
6	癸烷	—	—	—	4.418	90	0.84	[12,13]	√
7	α-蒎烯	4.475	96	4.18	4.916	96	2.16	[9]	x
8	三氯甲烷	4.654	92	0.74	5.135	78	0.96	[6,10,11]	x
9	甲基苯	4.933	94	3.93	5.463	94	2.15	[7,9,13]	x
10	4-甲基十二烷	—	—	—	5.697	80	0.50		x
11	二甲基二硫醚	5.639	94	1.08	6.334	97	1.00		x
12	己醛	5.814	95	10.95	6.592	93	11.22	[7-9,12,13]	√
13	β-蒎烯	6.291	90	1.94	7.055	91	1.74	[9]	x
14	乙基苯	6.873	93	1.84	7.821	93	0.83	[6,10,11,13]	x
15	1,4-二甲基苯	7.043	95	1.43	8.060	97	1.03	[6,8-10,13]	x
16	1,3-二甲基苯	7.217	95	5.18	8.259	97	2.97	[9,11]	x
17	1-丁醇	7.316	64	0.30	8.498	90	0.88		x
18	2-庚酮	—	—	—	9.667	91	—	[7,10,12,13]	√
19	1,2-二甲基苯	8.356	95	3.66	9.762	95	2.15		x
20	庚醛	—	—	—	9.826	83	1.84	[12,13]	√
21	十二烷	8.520	93	0.41	—	—	—	[6,8,10,12,13]	√
22	d-柠檬烯	8.600	97	0.96	10.130	98	1.08	[13]	x
23	2-宁烯	8.849	91	—	—	—	—		x
24	β-水芹烯	—	—	—	10.443	91	—		x
25	丙基苯	8.973	90	0.59	10.608	87	0.35		x
26	吡嗪	—	—	—	10.826	80	—		x
27	2-己烯醛	—	—	—	11.025	94	0.08		x
28	1-乙基-2-甲基苯	9.401	95	2.21	11.130	95	0.41		x
29	2-戊基咪喃	9.590	91	0.64	11.568	91	0.56	[12,13]	√
30	1,2,4-三甲基苯	9.903	97	1.18	11.926	95	0.94	[11]	x
31	1-戊醇	10.117	90	2.59	12.389	90	2.21	[7,12]	√
32	苯乙烯	10.341	94	—	12.553	94	1.43	[6,10,11]	x
33	1-乙基-4-甲基苯	10.381	86	1.38	—	—	—		x
34	1,3,5-三甲基苯	10.923	97	3.09	13.364	97	2.99		x
35	辛醛	—	—	—	13.797	81	1.07	[7]	x
36	3-羟基-2-丁酮	11.222	83	1.43	—	—	—	[6,7]	√
37	1-甲基-3-丙基苯	11.505	90	0.76	14.254	93	0.84		x
38	2-乙基-1,4-二甲基苯	—	—	—	15.120	96	0.66		x
39	1-乙基-3,5-二甲基苯	12.083	96	0.75	—	—	—		x
40	顺式-2-戊烯-1-醇	—	—	—	15.255	90	0.43		x
41	1,2,3-三甲基苯	12.401	95	1.19	15.583	97	1.08		x
42	2-甲基-3-戊醇	12.749	83	0.49	—	—	—		x
43	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	12.844	94	0.24	16.260	95	0.36	[8,9]	x
44	1-己醇	12.904	83	0.43	16.543	72	0.81		x
45	1-乙基-2,3-二甲基苯	13.018	95	0.45	—	—	—		√
46	4-乙基-1,2-二甲基苯	13.237	97	0.60	16.842	96	1.12		x
47	二甲基三硫醚	—	—	—	17.389	87	0.11		x
48	乙酸-2-乙基己酯	13.645	83	0.30	17.633	91	0.20		x
49	2-壬酮	—	—	—	17.787	87	0.48	[6,7,10-13]	√
50	壬醛	13.937	91	0.36	18.011	81	0.88	[6,7,12,13]	√
51	1-苯基-1-丁烯	14.014	86	0.33	—	—	—		x
52	3-辛烯-2-酮	14.302	90	0.75	18.543	90	0.84	[12,13]	x
53	1,2,4,5-四甲基苯	14.725	97	0.44	19.101	97	0.48	[6]	x
54	反式-2-辛烯醛	—	—	—	19.429	83	—	[9,12]	x
55	1,2,3,5-四甲基苯	15.003	97	0.75	19.553	97	0.85		x
56	1,3-二氯苯	15.307	95	0.27	20.041	95	0.25		x
57	1-辛烯-3-醇	15.466	90	0.30	20.558	80	0.35	[12]	√
58	1-庚醇	15.575	80	0.19	20.673	90	—		x
59	3-甲硫基丙醛	15.670	93	0.19	20.722	93	0.48		x
60	2,3-二氢-5-甲基-1H-茚	—	—	—	21.066	90	0.28		x
61	呋喃甲醛	15.958	91	0.58	21.155	91	0.53	[6,7,13]	√
62	2,3-二氢-4-甲基-1H-茚	16.018	91	—	—	—	—		x

(续表 2)

序号	VOCs 名称	70℃ HS - SPME 1h			80℃ HS - SPME 1h			家畜乳汁与奶粉中被检出的文献	与奶粉 B 异同成分
		保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)	保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)		
63	1,2,3,4- 四甲基苯	16.362	95	0.34	21.583	95	0.62		x
64	2- 乙基- 1- 己醇	16.451	86	2.69	22.076	86	1.87	[7,12,13]	x
65	乙酸	16.511	87	—	22.131	87	1.41	[6-11]	√
66	1- 异丙基- 2,4- 二甲基苯	—	—	—	22.742	93	0.16		x
67	1- 甲基- 2,3- 二氢茚	16.675	91	0.39	—	—	—		x
68	3,5- 辛二烯- 2- 酮	17.212	90	1.84	22.917	91	2.45	[13]	x
69	苯甲醛	17.376	97	0.56	23.056	96	1.06	[6,7,10-13]	√
70	(R,R)- 2,3- 丁二醇	17.834	86	—	23.892	80	—		x
71	1,5,6,7- 四甲基双环[3.2.0]庚- 2,6- 二烯	—	—	—	24.194	92	—		x
72	甲酸辛酯	—	—	—	24.285	91	—		x
73	1- 辛醇	18.133	87	0.12	24.290	91	0.24		√
74	反式,反式- 3,5- 辛二烯- 2- 酮	18.426	87	1.19	24.534	90	1.67	[12]	√
75	丙酸	18.561	94	0.45	24.842	95	0.26	[7]	√
76	2,3- 丁二醇	18.745	90	0.16	25.066	83	—		√
77	1,2- 丙二醇	19.118	90	0.46	25.529	91	0.47		x
78	2,3- 二氢- 4,7- 二甲基- 1H- 茚	19.227	86	0.392	6.067	95	0.14		x
79	γ- 丁内酯	—	—	—	26.355	93	—	[7]	√
80	1,2,3,4,5- 五甲基苯	—	—	—	26.559	95	—		x
81	苯乙酮	20.456	90	0.27	26.952	90	0.53		√
82	丁酸	20.600	91	1.89	27.305	91	1.42	[6-11]	√
83	2- 呋喃甲醇	20.770	95	0.33	27.474	97	0.46	[9,10,13]	√
84	α- 甲基苯甲醇	21.237	87	0.14	—	—	—	[10,11]	x
85	2,7- 二甲基氧杂环庚三烯	—	—	—	27.907	90	0.19		x
86	γ- 己内酯	21.635	91	0.12	28.305	78	0.17		x
87	萘	22.426	95	1.01	29.161	95	1.65	[6-8]	√
88	戊酸	23.078	83	0.29	30.061	80	0.37	[7,10,11]	√
89	δ- 己内酯	23.630	81	0.17	30.524	90	0.12		x
90	1- 甲氧基- 4- (1- 丙烯基)苯	24.327	90	—	31.350	97	0.06		x
91	2- 甲基萘	24.810	97	0.37	31.798	96	0.77	[6,7,13]	x
92	己酸	25.352	90	1.10	32.484	90	2.07	[6-11]	√
93	苯甲醇	25.496	83	0.07	—	—	—	[10,11]	√
94	1- 甲基萘	25.586	97	0.18	32.634	96	0.55	[6,8,10,11]	√
95	二甲基砷	26.098	96	1.22	33.231	96	0.91	[6,7,10-12]	√
96	δ- 辛内酯	27.253	90	—	34.410	95	0.08	[12,13]	x
97	麦芽酚	27.332	58	0.12	34.519	94	0.22	[7,9]	√
98	苯酚	28.287	94	0.11	35.524	94	0.05	[6,7,10,11]	√
99	辛酸	—	—	—	36.858	90	0.05	[5-7,9-13]	√
100	4- 甲基- 5- 噻唑乙醇	—	—	—	40.111	93	0.09		x
101	苯甲酸	37.228	95	0.21	42.982	96	0.16	[6,7,10,11]	√
102	烟酰胺	—	—	—	47.485	97	0.27		√

注:未列出 70℃ 和 80℃ HS - SPME 预处理 1h 后测出的匹配度均小于 80% 的成分, — 表示仪器未检出或未自动算出, x 表示奶粉 A 与奶粉 B 不同的成分, √ 表示奶粉 A 与奶粉 B 相同的成分, 表 3 同。

奶粉 A 的上述两次测试均为同一人员操作, 并在同日经同一仪器检出的结果, VOCs 数量及其相对含量的差异可能是不同的 HS - SPME 温度所致。HS - SPME 温度升高可使样品中的 VOCs 扩散加速, 有利于增强 SPME 纤维头对 VOCs 的吸附效果, 所以在 80℃ HS - SPME 预处理下测出的 VOCs 比在 70℃ HS - SPME 预处理下多 11 个。若将 70℃ 和 80℃ HS

- SPME 两个预处理的 GC - MS 测试数据合并, 奶粉 A 中可确定的 VOCs 达 102 种(未计相互之间的重复成分, 下同), 分别归类于醇 16 种、酚 1 种、醛 10 种、酮 8 种、羧酸 7 种、酯 3 种、内酯 4 种、烷烃 4 种、烯炔 6 种、芳香烃 33 种、含硫化合物 4 种、杂环化合物 6 种, 可见奶粉 A 中的 VOCs 是以芳香烃类、醇类、醛类、酮类、羧酸类为主, 其中 52 种(占总数的 51.0%)

VOCs 曾在家畜乳汁^[5-9](羊乳或牛乳或猪乳,下同)或奶粉^[10-13](羊奶粉或牛奶粉或驴奶粉,下同)中检出,即已确定成分的同度为 51.0%,说明奶粉 A 与家畜乳汁或奶粉之间既有相同的成分,又存在 50 种 VOCs 的较大差异,可能导致奶粉 A 与家畜乳汁或奶粉在香气韵调上既有相同,又有不同。若将奶粉 A 两次测试的相对含量排前五位者合并进行算术平均计算,则其中平均相对含量排前五位的 VOCs 为己醛(11.09%)、2-丙醇(5.54%)、戊醛(4.34%)、丙酮(4.15%)、1,3-二甲基苯(4.08%),累计为 29.20%,这些成分可能对奶粉 A 中主要香气韵调的形成发挥了重要作用。

奶粉 B 中的 VOCs:经 70℃ HS-SPME 预处理 1h 和 GC-MS 测试,奶粉 B 中的 VOCs 组成见图 9、表 3。从图 9 和表 3 可见,确定的 VOCs 有 57 种,分别归类于醇 6 种、酚 1 种、醛 8 种、酮 7 种、羧酸 9 种、酯 1 种、内酯 1 种、烷烃 17 种、烯烃 1 种、芳香烃 1 种、含杂环化合物 4 种、含硫化合物 1 种,相对含量排在前五位的 VOCs 分别为丁酸(7.59%)、2,4,6-三甲基辛烷(4.76%)、2,6,11-三甲基十二烷(4.64%)、乙酸(4.52%)、2-呋喃甲醇(3.94%),累计为 25.45%。经 80℃ HS-SPME 预处理 1h 和 GC-MS 测试,奶粉 B 中的 VOCs 组成见图 10、表 3。从图 10 和表 3 可见,确定的 VOCs 有 55 种,分别归类于醇 8 种、醛 5 种、酮 9 种、羧酸 10 种、内酯 1 种、烷烃 11 种、烯烃 1 种、芳香烃 3 种、杂环化合物 4 种、

含硫化合物 1 种、含氮化合物 2 种,相对含量排前五位的 VOCs 为丁酸(10.38%)、己酸(7.80%)、己醛(5.05%)、3,6-二甲基癸烷(4.60%)、辛酸(4.39%),累计为 32.22%。

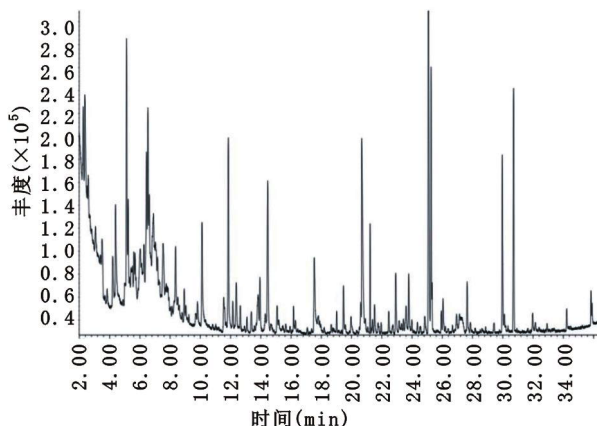


图 9 奶粉 B 经 70℃ HS-SPME 处理 1h 的 VOCs 总离子流色谱图

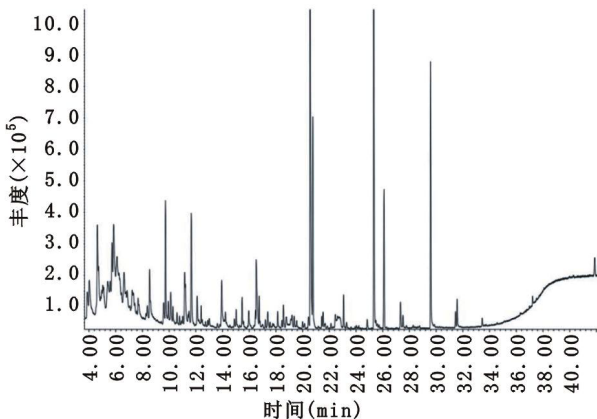


图 10 奶粉 B 经 80℃ HS-SPME 处理 1h 的 VOCs 总离子流色谱图

表 3 奶粉 B 中的 VOCs

序号	VOCs 名称	70℃ HS-SPME 1h			80℃ HS-SPME 1h			家畜乳汁与奶粉中被检出的文献	与奶粉 A 异同成分
		保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)	保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)		
1	2,4-二甲基庚烷	2.259	91	0.93	2.159	93	0.26		x
2	丙酮	2.373	86	1.88	2.259	86	3.39	[6,7,10,11]	√
3	4-甲基辛烷	2.592	94	0.64	—	—	—		x
4	乙醇	3.508	80	1.01	—	—	—		x
5	戊醛	4.204	91	1.08	3.878	43	0.98	[7,13]	√
6	癸烷	4.398	95	3.15	3.995	94	2.30	[12,13]	√
7	2,4,6-三甲基辛烷	5.100	80	4.76	—	—	—		x
8	4-乙基癸烷	5.230	80	1.84	—	—	—		x
9	2,6,10-三甲基十五烷	5.611	86	1.10	—	—	—		x
10	十六烷	5.687	80	1.49	—	—	—	[6,10,12,13]	x
11	3,6-二甲基癸烷	6.025	93	2.73	4.632	87	4.60		x
12	2-甲基-十一烷	6.289	83	2.12	5.597	90	1.40	[12]	x
13	3,7-二甲基癸烷	6.453	81	3.50	5.742	87	2.46		x
14	己醛	6.533	93	3.85	5.826	83	5.05	[7-9,12,13]	√
15	3,8-二甲基癸烷	6.642	81	3.64	—	—	—		x
16	2,6,11-三甲基十二烷	6.904	80	4.64	—	—	—	[12]	x
17	5-甲基十一烷	7.545	83	2.53	6.256	81	2.36	[12]	x
18	4,5-二甲基壬烷	—	—	—	6.771	80	0.67		x
19	3-萘烯	8.369	95	2.01	7.334	91	0.92	[9]	x
20	2,3,5-三甲基癸烷	8.941	80	0.37	7.678	64	1.10		x
21	2-庚酮	—	—	—	8.274	90	—	[7,10,12,13]	√

(续表 3)

序号	VOCs 名称	70℃ HS - SPME 1h			80℃ HS - SPME 1h			家畜乳汁与奶粉中被检出的文献	与奶粉 A 异同成分
		保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)	保留时间 (min)	匹配度 (%)	相对含量 (%)		
22	庚醛	9.816	86	0.51	8.364	72	0.39	[12,13]	√
23	十二烷	10.110	96	2.18	8.528	97	1.59	[6,8,10,12,13]	√
24	2-戊基呋喃	11.548	95	0.79	9.597	94	0.60	[12,13]	√
25	4-甲基十四烷	—	—	—	9.697	86	2.43		x
26	1-戊醇	—	—	—	10.130	90	1.00	[7,12]	√
27	1-乙基-2,3-二甲苯	—	—	—	10.617	91	0.26		√
28	十五烷	—	—	—	11.433	80	0.20	[6,10-13]	x
29	5-乙基-2-甲基辛烷	11.836	80	3.17	—	—	—		x
30	甲酸戊酯	12.379	83	1.04	—	—	—		x
31	十九烷	12.648	80	0.47	—	—	—		x
32	3-羟基-2-丁酮	13.827	80	1.22	—	—	—	[6,7]	√
33	1-羟基-2-丙酮	14.478	86	3.06	11.647	80	2.72	[7]	x
34	反式-2-庚烯醛	15.070	95	0.32	12.105	97	0.78		x
35	6-甲基-5-庚烯-2-酮	15.633	93	—	12.483	92	0.19	[7]	x
36	2-环戊烯-1-酮	16.195	90	0.28	13.011	87	0.23		x
37	2-壬酮	—	—	—	13.802	83	—	[6,7,10-13]	√
38	壬醛	17.543	90	1.53	13.931	91	1.43	[6,7,12,13]	√
39	N,N-二甲基乙酰胺	—	—	—	14.225	86	0.50		x
40	二十二烷	—	—	—	15.031	83	0.41		x
41	1-辛烯-3-醇	19.464	86	0.59	15.468	90	0.58	[12]	√
42	呋喃甲醛	19.966	86	0.46	15.971	91	0.55	[6,7,13]	√
43	乙酸	20.693	91	4.52	16.528	91	2.17	[6-11]	√
44	反式,反式-3,5-辛二烯-2-酮	—	—	—	17.210	87	0.17	[12]	√
45	苯甲醛	21.519	90	0.51	17.384	93	0.43	[6,7,10-13]	√
46	反式-2-壬烯醛	21.757	86	—	—	—	—		x
47	1-辛醇	22.459	90	0.42	18.125	91	0.42		√
48	丙酸	22.917	95	1.03	18.548	98	0.52	[7]	√
49	2,3-丁二醇	—	—	—	18.767	87	0.54		√
50	2,2-二甲基丙酸	23.787	91	0.83	—	—	—	[10]	x
51	γ-丁内酯	24.345	91	—	19.991	97	0.16	[7]	√
52	苯乙酮	24.842	90	0.42	20.434	91	0.32		√
53	丁酸	25.076	94	7.59	20.598	91	10.38	[6-11]	√
54	2-呋喃甲醇	25.250	97	3.94	20.757	97	4.03	[9,10,13]	√
55	α-松油醇	25.937	91	0.26	21.429	90	0.20	[9]	x
56	5-甲基-2-呋喃甲醇	—	—	—	22.120	94	0.10		x
57	萘	—	—	—	22.439	94	0.49	[6-8]	√
58	戊酸	27.643	86	0.81	23.071	86	0.65	[7,10,11]	√
59	2-羟基-2-环戊烯-1-酮	27.857	90	—	23.280	90	0.12		x
60	1-甲基萘	29.415	90	—	24.841	95	0.23	[6,8,10,11]	√
61	己酸	29.987	90	2.28	25.354	90	7.80	[6-11]	√
62	苯甲醇	30.096	95	0.37	25.494	97	0.13	[10,11]	√
63	二甲基砷	30.698	96	3.48	26.106	96	2.63	[6,7,10-12]	√
64	麦芽酚	31.952	86	0.32	27.335	93	0.59	[7,9]	√
65	苯酚	32.917	80	—	—	—	—	[6,7,10,11]	√
66	庚酸	—	—	—	27.514	90	0.29	[5,6,10,11]	x
67	辛酸	34.236	87	0.24	29.579	97	4.39	[5-7,9-13]	√
68	1,6-己内酰胺	35.833	97	0.41	31.459	97	0.29	[10,11]	x
69	壬酸	35.892	90	0.27	31.564	96	0.57	[5-7,10,11]	x
70	癸酸	—	—	—	33.454	96	0.15	[5-7,9-13]	x
71	苯甲酸	40.330	80	0.32	37.231	93	0.21	[6,7,10,11]	√
72	N-甲基二乙醇胺	—	—	—	37.515	80	0.43		x
73	烟酰胺	44.813	95	0.44	41.868	95	0.43		√

奶粉 B 的上述两次测试均如奶粉 A 一样由同一人员操作并在同日经同一仪器检出的结果, VOCs

数量及其相对含量的差异可能是不同的 HS - SPME 温度所致。在 80℃ HS - SPME 预处理下测出的

VOCs 比在 70℃ HS-SPME 预处理下少了 2 个,与相关文献^[16]报道 70℃ 和 80℃ HS-SPME 预处理的羊奶检出结果是基本一致的。若将 70℃ 和 80℃ HS-SPME 两个预处理的 GC-MS 测试数据合并,奶粉 B 中可确定的 VOCs 达 73 种,分别归类于醇 9 种、酚 1 种、醛 8 种、酮 10 种、羧酸 11 种、酯 1 种、内酯 1 种、烷烃 21 种、烯烃 1 种、芳香烃 3 种、杂环化合物 4 种、含硫化合物 1 种、含氮化合物 2 种,可见奶粉 B 中的 VOCs 以烷烃类、羧酸类、酮类、醇类、醛类为主,其中 45 种(占总数 61.6%)VOCs 曾在家畜乳汁

或奶粉中检出,说明奶粉 B 与家畜乳汁或奶粉之间既有相同的成分,又存在 28 种 VOCs 的差异,可能导致奶粉 B 与家畜乳汁或奶粉在香气韵调上既有相同,又有不同。若将奶粉 B 两次测试的相对含量排前五位者合并进行算术平均计算,则其中平均相对含量排前五位的 VOCs 为丁酸(8.99%)、己酸(5.04%)、己醛(4.45%)、2-呋喃甲醇(3.99%)、3,6-二甲基癸烷(3.67%),累计为 26.14%,这些成分可能对奶粉 B 中主要香气韵调的形成起到了重要作用。

表 4 补饲大熊猫幼仔用的两种奶粉香气成分异同分析

类别	奶粉 A		奶粉 B		相同成分个数	互不相同成分个数
	香气成分名称	小计	香气成分名称	小计		
醇类	2-丙醇,1-丁醇,1-戊醇※,顺式-2-戊烯-1-醇※,1-己醇,1-辛烯-3-醇※,1-庚醇,2-乙基-1-己醇,1-辛醇※,2-呋喃甲醇,α-甲基苯甲醇,苯甲醇※	12	1-戊醇※,1-辛烯-3-醇※,1-辛醇※,2-呋喃甲醇,α-松油醇,5-甲基-2-呋喃甲醇	6	4	10
酚类	苯酚※	1	苯酚※	1	1	0
醛类	丙醛,戊醛※,己醛※,庚醛※,2-己烯醛※,辛醛,壬醛※,反式-2-辛烯醛※,呋喃甲醛,苯甲醛※	10	戊醛※,己醛※,庚醛※,反式-2-庚烯醛※,壬醛※,呋喃甲醛,苯甲醛※,反式-2-壬烯醛	8	6	6
酮类	丙酮,2-庚酮※,3-羟基-2-丁酮,2-壬酮,3-辛烯-2-酮※,3,5-辛二烯-2-酮,反式,反式-3,5-辛二烯-2-酮,苯乙酮	8	丙酮,2-庚酮※,3-羟基-2-丁酮,1-羟基-2-丙酮,6-甲基-5-庚烯-2-酮,2-壬酮,反式,反式-3,5-辛二烯-2-酮,苯乙酮	8	6	4
羧酸类	乙酸※,丙酸,丁酸※,戊酸,己酸※,辛酸※,苯甲酸※	7	乙酸※,丙酸,丁酸※,戊酸,己酸※,庚酸,辛酸※,壬酸※,癸酸※,苯甲酸※	10	7	3
酯类	乙酸乙酯,甲酸辛酯,乙酸-2-乙基己酯	3	甲酸戊酯	1	0	4
内酯类	γ-丁内酯,γ-己内酯,δ-己内酯,δ-辛内酯	4	γ-丁内酯	1	1	3
烃类	α-蒎烯,β-蒎烯,d-柠檬烯,苯乙烯,1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯,1-甲基萘※	6	3-萘烯,1-甲基萘※	2	1	6
含硫化合物	二甲基二硫醚,二甲基三硫醚,3-甲硫基丙醛	3	—	0	0	3
杂环化合物	吡嗪,2-戊基呋喃※,麦芽酚,4-甲基-5-噻唑乙醇	4	2-戊基呋喃※,麦芽酚,1,6-己内酰胺	3	2	3
合计	带※者 22 个	58 个	带※者 20 个	40 个	28 个	42 个

注:※表示在圈养大熊猫乳汁中测出^[15]。

两种奶粉中 VOCs 与香气成分的异同分析:由表 2 与表 3 对比可知,奶粉 A 的 VOCs 比奶粉 B 多 29 种,奶粉 A 与奶粉 B 之间相同的 VOCs 有 36 种,奶粉 A 不同于奶粉 B 的 VOCs 有 66 种,奶粉 B 不同于奶粉 A 的 VOCs 仅 37 种,奶粉 A 与奶粉 B 互不相同的 VOCs 多达 103 种,可见这些差异可能是两种奶粉间在香气韵调和强度上不同的直接物质原由,验证了上述专业人员的香气品评结果,并与上述电子鼻的测试结果相吻合;且这两种奶粉的 VOCs 数量与文献报道^[5-14]的家畜乳汁及其奶粉之间都存在部分异同(表 2、表 3),可能是因为用于加工奶粉的乳汁来自不同的动物种类、或是添加了其他非乳源性原料或添加的种类和比例不同、或乳源动物种类相同而日粮组成和代谢类型不同,以及奶粉的生产工艺流程不同和 VOCs 分析方法不同如色谱柱的极性强弱^[14]、SPME 纤维头的不同型号^[14,17]等所致。

香气韵调虽然与 VOCs 数量及其浓度密切相关,但能起到关键作用的挥发性物质是其中的香气成分数量及其浓度,因为香气成分属于 VOCs 大类

中的一部分。由表 4 可知,奶粉 A 中的香气成分有 58 种,分别归类于醇 12 种、酚 1 种、醛 10 种、酮 8 种、羧酸 7 种、酯 3 种、内酯 4 种、烃 6 种、含硫化合物 3 种、杂环化合物 4 种,这些成分对奶粉 A 中香气韵调的形成可能起到主要或主导作用,其中 41 种香气成分(占总数的 70.7%)在家畜乳汁或奶粉中检出,17 种(占总数 29.3%)未在家畜乳汁或奶粉中检出(表 2),即已确定成分的不同度为 29.3%;22 种香气成分(占总数的 37.9%)曾在大熊猫乳汁中测出,36 种(占总数 62.1%)未在其中测出(表 4)。奶粉 B 中的香气成分有 40 种,分别归类于醇 6 种、酚 1 种、醛 8 种、酮 8 种、羧酸 10 种、酯 1 种、内酯 1 种、烃 2 种、杂环化合物 3 种,这些成分对奶粉 B 中香气韵调的形成可能起到主要或主导作用,其中 34 种(占总数 85.0%)香气成分在家畜乳汁或奶粉中检出,仅 6 种(占总数的 15.0%)未在家畜乳汁或奶粉中检出(表 3);20 种香气成分(占总数的 50.0%)曾在大熊猫乳汁中测出,20 种(占总数 50.0%)未在大熊猫乳汁中测出(表 4)。奶粉 A 的香气成分比奶粉 B 多 18

种,奶粉 A 和奶粉 B 相同的香气成分有 28 种,互不相同的香气成分达 42 种,据此推知这两种奶粉的香气韵调和强度存在异同,与上述的香气品评和电子鼻测试结果一致。从已确定香气成分的同度而言,奶粉 B(85.0%)比奶粉 A(70.7%)更趋像家畜乳汁或奶粉,而奶粉 A 和奶粉 B 与圈养大熊猫乳汁中的香气成分同度仅分别为 37.9% 和 50.0%,可间接说明这两种奶粉的香气韵调和强度与圈养大熊猫乳汁存在差异。根据相关文献^[17],对表 4 中香气成分(单体呈香物质)的香气特征描述记载中可找到这两种奶粉中的香气韵调所对应的香气成分,某种香气韵调并非单独由 1 种香气成分引起,而是由多种单体呈香物质相互作用(协同增效或抵消减弱)的综合表象。

3 讨论

3.1 大熊猫幼仔喜欢的食物香气韵调

按一定比例用温开水调混后的奶粉饲喂大熊猫幼仔的最初几天,虽然幼仔不乐意吸食,但经过一段时间的风味适应,奶粉中的主要香气韵调逐渐被幼仔接受,奶粉是除母乳外的圈养大熊猫幼仔首先品尝并成为最喜爱的人类加工食品。根据已述及的两种补饲奶粉中的香气品评结果,再结合圈养大熊猫乳汁香气特征^[18],大熊猫幼仔喜欢的食物香气韵调有:奶香气、甜气、乳脂香、奶腥气、青香气、酸香气。随着大熊猫幼仔嗅觉系统不断发育完善,感知和认知的食物与环境气味越来越多,喜欢的食物香气韵调也会不断拓展,无疑补饲奶粉 A 或奶粉 B 除增强营养物质供给外还有利于对幼仔嗅觉驯化,提升幼仔对安全性气味的识别能力。当然幼仔喜欢的某种香气韵调受其强度限制,香气强度过大,会引起幼仔产生厌倦;强度过小,不被幼仔感知,适宜的香气强度有待进一步深入探究。

3.2 HS-SPME-GC-MS 法的关键技术节点

曾用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 的 SPME 纤维头对奶粉 A 和奶粉 B 的复原乳(1.0g 奶粉加 5mL 去离子水混匀)在 50 $^{\circ}\text{C}$ HP-SPME 预处理 1h,经 DB-5MS 型毛细管色谱柱内置于 QP2010Plus 型的 GC-MS 联用仪分析,奶粉 A 中测出的 VOCs 有 46 种、香气成分 14 种;奶粉 B 中测出的 VOCs 仅有 6 种、香气成分也为 6 种^[14]。本文又用 75 μm CAR/PDMS 的 SPME 纤维头对这两种奶粉的原粉(2.0g)70 $^{\circ}\text{C}$ 和 80 $^{\circ}\text{C}$ HP-SPME 行预处理 1h,经 HP-INNOWax 型毛细管色谱柱内置于 Agilent 7890B-5977B 型的 GC

-MS 联用仪分析,奶粉 A 中测出的 VOCs 多达 102 种,香气成分 58 种;奶粉 B 中测出的 VOCs 73 种,香气成分也有 40 种。可见不同的 SPME 纤维头类型、供测样品气味强度、HP-SPME 温度、毛细管色谱柱类型、GC-MS 联用仪的生产厂家和新旧程度、谱库是否为最新版本、自动检索还是人工检索等关键技术节点的差异都有不同的测试结果。此外,HP-SPME 时长、不同的程序升温、毛细管色谱柱长度、解吸时间长短、检测器的灵敏性高低等也是影响测试结果的关键技术节点。

3.3 应用建议

根据圈养大熊猫乳汁的青腥气突出^[18]和本次奶粉香气的品评结果,在不比较奶粉 A 和奶粉 B 营养价值高低的前提下,仅就主要香气韵调而言,大熊猫幼仔在日龄较小时以补饲奶粉 B 为好,因为奶粉 B 的主要香气韵调不复杂,奶腥气突出,与母乳的主体香气韵调近似;在日龄较大时补饲奶粉 A 较好,因为奶粉 A 的香气韵调较多,可训练幼仔对食物中多种香气韵调的嗅觉感知和大脑认知,有助于幼仔断奶后凭借熟知的气味记忆对食物气味信息做出判断,决定是否采食或采食多少,可供制定奶粉 A 和奶粉 B 补饲大熊猫幼仔的先后顺序时参考。

奶粉 A 和奶粉 B 通过电子鼻测试,从响应曲线、雷达图、主成分分析、线性判别分析以及载荷分析得知,这两种奶粉的气味物质类别、整体气味信息等存在差异。应用电子鼻技术能准确识别这两种奶粉的整体气味信息差异,可用于掺假和溯源的快速鉴别检测。

在调制大熊猫幼仔专用诱食剂(仿制大熊猫乳源性化学信息素)时,若按从食物中来的成分,可添加到食品中去,表 4 中的 70 种不同香气成分均可作为单体香原料用于调制产品,除 3,5-辛二烯-2-酮、乙酸-2-乙基己酯、苯乙烯外,其它香气成分均有国际上认可的、经过食品安全性试验或评估的 FEMA 编号。我国食品安全国家标准——《食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014)中未允许在食品中添加使用的顺式-2-戊烯-1-醇、苯甲醇、5-甲基-2-咪喃甲醇、1-羟基-2-丙酮、3,5-辛二烯-2-酮、甲酸辛酯、乙酸-2-乙基己酯、1,6-己内酰胺共 8 种单体呈香物质,因此应严格遵照国家有关法规和标准的要求,酌情酌量、有针对性地筛选和应用。

(致谢:对中国大熊猫保护研究中心有关领导、黄炎教授

(下转第 217 页)

- emnt, 2013, 36(6): 221 - 233.
- [9]王喧. 标准, 服务质量与旅游经济效益[J]. 标准计量与质量(广西), 1997, (6): 17 - 18.
- [10]张凌云, 朱莉蓉. 中外旅游标准化发展现状和趋势比较研究[J]. 旅游学刊, 2011, 26(5): 12 - 21.
- [11]张明兰. 国际旅游标准化的现状及发展趋势研究(上、下)[M]. 上海: 标准化出版社, 2008: 8 - 9.
- [12]徐雁南, 徐超. 中山陵风景区城市森林生态旅游综合效益分析[J]. 南京林业大学学报(人文社会科学版), 2007, (4): 86 - 90.
- [13]彭惠军, 黄翹勤. 利益相关者视角下宗教名山旅游景区可持续发展研究——以南岳衡山为例[J]. 市场论坛, 2011, (6): 65 - 66.
- [14]赵宇俊. 旅游经济推动平遥转型发展——平遥古城旅游标准化建设的探索与思考[J]. 现代工业经济和信息化, 2013, (20): 86 - 87.
- [15]Gronroos Christian. Service Management and Marketing: Customer Management in Service Completion[Z]. Beijing: House of Electronics Industry, 2009.
- [16]Haywood K M. Assessing the Quality of Hospitality Services[J]. International Journal of Hospitality Management, 1983, 2(4): 165 - 177.
- [17]Lam T, Zhang H Q. Service Quality of Travel Agents: The Case of Travel Agents in Hongkong[J]. Tourism Management, 1999, 20(11): 341 - 349.
- [18]Brady M K, Cronin J. Some New Thoughts on Conceptualizing Perceived Service Quality: A Hierarchical Approach[J]. Journal of Marketing, 2001, 65(3): 34 - 49.
- [19]Parasuraman A, Zeithaml LL Berry. A Conceptual Model of Service Quality and Its Implications for Future Research[J]. Journal of Marketing, 1985, 49(4): 41 - 50.
- [20]邱萍. 旅游景区标准化服务模式研究[J]. 桂林旅游高等专科学校学报, 2006, 17(5): 532 - 535.
- [21]潘渊, 严国强, 卢波, 等. 舟山群岛旅游服务标准化的实践与思考[J]. 中国标准化, 2013, (3): 113 - 117.
- [22]田秀群. 论旅游景区标准化建设[J]. 中小企业管理与科技旬刊, 2013, (4): 174 - 175.
- [23]张立军. 旅游服务质量模糊综合评价方法研究[J]. 数量经济技术经济研究, 2003, (1): 85 - 88.
- [24]李炯. 旅游服务标准化效益评价研究——以阳朔为例[D]. 南宁: 广西师范大学硕士学位论文, 2014.
- [25]陈慧. 我国旅游标准化效益评价研究[J]. 质量技术监督研究, 2017, (5): 17 - 20.
- [26]谢立虹. 长沙市“农家乐”星级标准评价体系的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学硕士学位论文, 2007.
- [27]付岗, 王凯. 南戴河国际娱乐中心景区旅游标准化实施效益评估研究[J]. 改革与开放, 2015, (11): 84 - 85.
- [28]胡宪洋, 白凯. 旅游目的地形象修复方式量表探讨: 中外游客整合对比的视角[J]. 旅游学刊, 2013, 28(9): 73 - 83.
- [29]杨翼, 卢泰宏. 中国独生代价值观系统的研究: 一个量表的开发与检验[J]. 营销科学学报, 2007, 3(3): 104 - 114.
- [30]黄颖华, 黄福才. 旅游者感知价值模型测度与实证研究[J]. 旅游学刊, 2007, 22(8): 42 - 47.

(上接第 173 页)

级高级工程师、屈元元工程师在批准采集奶粉样品方面给予的支持, 成都大帝汉克生物科技有限公司李松柏、黄明亚、刘张育、邓宏、赵仁仟等同仁参加奶粉香气品评, 喻麟董事长和李小兵总经理的热情相助, 西华大学食品与生物工程学院包清彬教授、向琴硕士生、在电子鼻测试方面, 中国科学院成都分院分析测试中心胡静副研究员在挥发性成分分析与推定方面提供的帮助, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1]魏明, 吴凯, 李德生, 等. 一例三胞胎大熊猫的喂养护理体会[J]. 经济动物学报, 2015, 26(5): 529 - 531.
- [2]刘立, 李代禧, 余华星, 等. 国内外五种著名全脂牛奶感官评价分析及其电子鼻、电子舌甄别初探[J]. 食品与发酵科技, 2014, 50(5): 90 - 96.
- [3]马利杰, 贾茹, 杨春杰, 等. 基于电子鼻技术对羊奶粉中掺假牛奶粉的快速检测[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(11): 47 - 50.
- [4]钱敏, 黄敏欣, 黄伟健, 等. 电子舌和电子鼻在婴儿奶粉检测中的应用[J]. 中国乳品工业, 2016, 44(8): 58 - 60.
- [5]何胜华, 杨鑫, 李海梅, 等. 固相微萃取技术(SPME)分析羊奶中挥发性化合物[J]. 食品工业科技, 2009, 30(12): 133 - 135.
- [6]艾对, 张富新, 李延华, 等. 顶空固相微萃取—气质联用法分析羊乳和牛乳中挥发性化合物[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(10): 189 - 193.
- [7]陈伟, 闫宁环, 邹子燕, 等. SPME/GC - MS 分析比较热处理乳中的挥发性化合物[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(2): 21 - 23, 27.
- [8]汪海峰, 王井亮, 刘建新. 猪乳风味物质的 SDE - GC - MS 和 SPME - GC - MS 分析鉴定[J]. 中国畜牧杂志, 2010, 46(17): 62 - 66.
- [9]代勇. 猪奶香气成分研究[D]. 成都: 四川大学工程硕士专业学位论文, 2015.
- [10]艾对, 张富新, 于玲玲, 等. 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取羊奶粉挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 49 - 52.
- [11]雷飞艳, 艾对, 于玲玲, 等. 羊奶粉贮藏过程中挥发性成分的分析[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 196 - 200.
- [12]葛丽琴, 孙雪枫, 王远兴. 速溶豆粉、牛奶粉及羊奶粉挥发性成分的比较[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 248 - 254.
- [13]白希, 陈艳琦, 刘丛, 等. 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取驴奶粉挥发性风味物质[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 40 - 45.
- [14]鲜义坤, 李果, 李裕冬, 等. 大熊猫幼仔两种补饲奶粉中挥发性成分的初步分析[J]. 饲料博览, 2019, (10): 5 - 10.
- [15]鲜义坤, 李果, 李裕冬, 等. 圈养大熊猫乳汁香气成分探究[J]. 资源开发与市场, 2019, 35(12): 1513 - 1524.
- [16]艾对, 张富新, 于玲玲, 等. 羊奶中挥发性成分顶空固相微萃取条件的优化[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(1): 40 - 46.
- [17]孙宝国, 何坚. 香料概论[M]. (第二版)北京: 化学工业出版社, 2006: 31 - 155.
- [18]鲜义坤, 王承东, 李松柏, 等. 圈养大熊猫乳汁风味特征初探[J]. 经济动物学报, 2019, 23(4): 201 - 206.