

不同段式婴儿配方奶粉香气特征及主要香味物质比较

胡馨予, 李若彤, 张文欣, 王春光, 蒋士龙, 张永久, 朱保庆, 李懿霖

Comparison of Aroma Characteristics and Main Aroma Substances in Three Infant Formulas from Different Stage

HU Xinyu, LI Ruotong, ZHANG Wenxin, WANG Chunguang, JIANG Shilong, ZHANG Yongjiu, ZHU Baoqing, and LI Yilin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022080315>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

UPLC-Q-Exactive四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱联用鉴别掺假蜂蜜

Identification of Adulterated Honey by UPLC-Q-Exactive Quadrupole-Electrostatic Field Trap High Resolution Mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(2): 244-251 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.039>

基于超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱快速测定水果中18种游离氨基酸

Determination of Eighteen Kinds of Free Amino Acids in Fruits by Ultra Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Exactive Orbitrap Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(5): 243-249 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050015>

不同基料的婴幼儿配方奶粉蛋白质营养评价

Protein Nutrition Evaluation of Infant Formula with Different Base Materials

食品工业科技. 2019, 40(13): 257-263 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.043>

同位素稀释-气相色谱/质谱法测定婴幼儿辅食中四种呋喃类化合物

Determination of Four Furans in Infant Supplementary Foods by Isotope Dilution-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(16): 279-284 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020110277>

基于近红外光谱对婴幼儿配方奶粉中非法添加物的快速鉴别方法

Rapid Method for the Identification of Illegal Additives in Infant Formula Based on Near Infrared Spectroscopy

食品工业科技. 2020, 41(1): 224-228,283 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.01.036>

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查及测定蜂蜜中20种植物源毒性成分

Rapid Screening and Determination of 20 Plant-Derived Toxins in Honey by UPLC-Q-Exactive Quadrupole-Electrostatic Field Trap High Resolution Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(17): 285-293 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020110234>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

胡馨予, 李若彤, 张文欣, 等. 不同段式婴儿配方奶粉香气特征及主要香味物质比较 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(10): 320–329.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080315

HU Xinyu, LI Ruotong, ZHANG Wenxin, et al. Comparison of Aroma Characteristics and Main Aroma Substances in Three Infant Formulas from Different Stage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(10): 320–329. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080315

· 分析检测 ·

不同段式婴儿配方奶粉香气特征及 主要香味物质比较

胡馨予¹, 李若彤¹, 张文欣¹, 王春光¹, 蒋士龙², 张永久², 朱保庆^{1*}, 李懿霖^{2,*}

(1.北京林业大学生物科学与技术学院食品科学系, 林业食品加工与安全北京市重点实验室,
北京 100083;
2.黑龙江飞鹤乳业有限公司, 北京 100015)

摘要: 婴幼儿配方奶粉成为母乳外广泛应用的婴儿食品, 其香气特征在很大程度上反映了产品的感官质量, 影响了消费者的购买意愿。按照不同月龄, 婴幼儿配方奶粉可以分为 1 段 (0~6 个月)、2 段 (6~12 个月)、3 段 (12~24 个月) 等段式。本研究组合应用定量描述分析 (quantitative descriptive analysis, QDA)、气相色谱-嗅闻-质谱 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 技术及气相色谱静电场轨道阱高分辨质谱 (gas chromatography-Orbitrap-mass spectrometry, GC-Orbitrap-MS) 等技术研究了不同段式婴幼儿配方奶粉的香气特征及主要香味物质。结果表明, 不同段式的奶粉的香气轮廓存在明显差异; 特别是奶香味、鱼腥味、豆腥味、整体腥味等 4 种属性存在极显著差异 ($P<0.01$), 甜香、谷物味等 2 种属性存在显著差异 ($P<0.05$); GC-O-MS 分析共鉴定到 24 种关键化合物, 其中醛类化合物达到 15 种, 酮类化合物有 4 种, 醇类化合物 4 种及 1 种呋喃类化合物; 对 3 个样品进行 GC-Orbitrap-MS 分析, 共鉴定到包括 18 种醛类、9 种酮类、6 种醇类等在内的 47 种化合物, 覆盖了 GC-O-MS 鉴定到的所有化合物; GC-Orbitrap-MS 鉴定的化合物中有 41 种化合物在 3 个段式样品间具有显著差异。综上, 不同段式婴幼儿配方奶粉的香气轮廓和主要呈香组分存在差异, 本研究的开展为婴幼儿配方奶粉产品感官品质控制和提升提供了依据。

关键词: 婴幼儿配方奶粉, 定量描述分析 (QDA), 气相色谱-嗅闻-质谱技术 (GC-O-MS), 气相色谱静电场轨道阱高分辨质谱 (GC-Orbitrap-MS), 醛类化合物

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)10-0320-10

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080315



Comparison of Aroma Characteristics and Main Aroma Substances in Three Infant Formulas from Different Stage

HU Xinyu¹, LI Ruotong¹, ZHANG Wenxin¹, WANG Chunguang¹, JIANG Shilong², ZHANG Yongjiu²,
ZHU Baoqing^{1,*}, LI Yilin^{2,*}

(1.Beijing Key Laboratory of Forestry Food Processing and Safety, Department of Food Science, College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2.Heilongjiang Feihe Dairy Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract: Infant formula has widely used as infant food besides human milk. The aroma characteristics determine the sensory quality of this product and the purchase intention of consumers to a great extent. It was generally developed infant formula products into 1-stage (for babies at 0~6 months), 2-stage (6~12 months) and 3-stage (12~24 months). In this study,

收稿日期: 2022-08-31

基金项目: 北京林业大学科技创新计划项目 (2021ZY65)。

作者简介: 胡馨予 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: hxy_810520@163.com。

* 通信作者: 朱保庆 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品感官分析、食品风味化学、食品生物技术, E-mail: zhubaoqing@bjfu.edu.cn。

李懿霖 (1989-), 男, 博士, 研究方向: 食品风味分析, 食品口腔加工学, E-mail: liyilin@feihe.com。

a combination of quantitative description analysis (QDA), gas chromatography olfactory mass spectrometry (GC-O-MS) and gas chromatography high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS) was used to study the aroma characteristics and the aroma compounds composition in infant formulas with three different stages. The results showed that, there were significant differences in the aroma profiles of different stages of milk powder. There was a significant difference ($P<0.01$) in 'milky', 'fishy', 'beany', 'over off-flavor', the four attributes, and a significant difference ($P<0.05$) in 'sweety' and 'cereal' the two attributes. A total of 24 key compounds were identified by GC-O-MS analysis, including 15 aldehydes, 4 ketones, 4 alcohols and 1 furan. 47 compounds including 18 aldehydes, 9 ketones and 6 alcohols were identified by using GC-Orbitrap-MS, covering all the 24 components identified by GC-O-MS. The contents of 41 out of the 47 compounds were significantly different among the three samples studied. This study would provide a basis for controlling and improving the sensory quality of infant formula.

Key words: infant formula; quantitative descriptive analysis (QDA); gas chromatography olfactory mass spectrometry (GC-O-MS); gas chromatography electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS); aldehyde compounds

婴幼儿配方奶粉是以牛乳或羊乳为主要原料,经过加工,并添加婴幼儿所需营养物质后制成的婴幼儿食品,富含蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素等营养元素^[1-3]。按照适用月龄,我国婴幼儿配方奶粉一般分为 1 段(0~6 个月)、2 段(6~12 个月)、3 段(12~24 个月)等段式。继三聚氰胺事件后,国家加大了对婴幼儿配方奶粉的质量安全把控^[4-6],目前关于婴幼儿配方奶粉的研究主要围绕营养和安全开展^[7-14]。

香气特征是婴幼儿配方奶粉品质的重要方面,很大程度上决定着消费者的购买意愿^[6]。大量研究表明婴幼儿配方奶粉中挥发物组成主要包括醛类、酮类、醇类、内酯类、呋喃类、硫化物、萜烯类等组分^[15-18],并受到储存措施^[13]、加工工艺^[18]和原料^[15]等影响。加工及贮运过程中脂质氧化及美拉德反应产生的部分挥发物会使婴幼儿配方奶粉产生异味^[16],并因此受到消费者投诉。不同段式的婴幼儿配方奶粉配方和理化均存在较大差异^[19-20],这极可能造成不同段式产品感官和风味物质组成的差异,目前相关研究开展较少。

定量描述分析(QDA)是感官评价中常用的一种方法,一般由经过训练的评价员组成评价小组,通过对样品中不同感官属性进行强度量化,从而分析样品间在感官品质上的差异^[21]。目前 QDA 已经应用到奶粉感官评价中,其中针对婴幼儿配方奶粉的研究较少^[16,22-23]。Zhang 等通过受过训练的感官评价小组对 1 段婴幼儿配方奶粉与母乳间奶香味、蒸煮味、脂肪味、黄油味、甜味、干草味、青草味、金属味、汗味、腥味、腐臭味、咸香味、薄荷味、豆香味等 14 个属性香气属性进行了定量分析,反映了母乳与 1 段配方奶粉间香气的差异^[16]; Alim 等招募了受过培训的评价小组对添加了不同乳清蛋白水解物的婴幼儿配方奶粉的烘烤味、奶香味、焦糖味、腥味、硫磺味等香气属性和鲜味、甜味、酸味、苦味、咸味等基础味觉进行了定量分析,发现甜味、咸味、乳白色、烤味、苦味和鲜味是产品的主要风味^[23]。

奶粉中呈香挥发性成分含量多为痕量,目前文

献中曾报告可以通过 SAFE(solvent-assisted flavor evaporation, SAFE)^[15]、SBSE(stir bar sorptive extraction, SBSE)^[15]、SPME(solid phase microextraction, SPME)技术^[16]等方法富集后采用 GC-MS 分析鉴定。其中,顶空固相微萃取技术(headspace solid-phase microextraction technology, HS-SPME)多结合控温及磁力搅拌达到辅助挥发性化合物的萃取和富集,方法简单易行,应用较多^[24-25]。

GC-O-MS 将仪器分析和感官分析结合,对富集的样品挥发性化合物进行色谱分离后组分进行质谱定性和定量的基础上,同时通过评价员嗅闻后描述分离化合物的香气特征及香气强度^[26]。GC-O-MS 联用可以帮助我们筛选奶粉中的主要呈香化合物。最近的, Zhang 等人通过 GC-O-MS 技术比较了 1 段婴幼儿配方奶粉和母乳中呈香组分组成的异同,其中在 1 段婴幼儿配方奶粉中鉴定到 46 种挥发性化合物,可嗅闻到的有 35 种,包括醛类、酮类、醇类、呋喃类和硫化物等,这有助于了解配方奶粉和母乳间挥发性化合物的差异,并为后续乳制品挥发物检测提供了参考^[16]。

GC-Orbitrap-MS 是一种较新颖的挥发性化合物分析技术,兼具高分辨定性和高灵敏定量的优势,目前已应用到果酒、肉制品等食品痕量香气化合物的鉴定中^[27-29]。目前, GC-Orbitrap-MS 尚未应用到奶粉挥发性组分鉴定中。本研究联合应用定量描述分析(QDA)、顶空固相微萃取-气相色谱-嗅闻-质谱技术(headspace solid-phase microextraction technology gas chromatography olfactory mass spectrometry, HS-SPME-GC-O-MS),顶空固相微萃取-气相色谱静电场轨道阱高分辨质谱(headspace solid-phase microextraction technology gas chromatography electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry, HS-SPME-GC-Orbitrap-MS)等技术分析对 1 段、2 段、3 段婴幼儿配方奶粉的香气特性及重要呈香化合物进行鉴定,将 HS-SPME-GC-Orbitrap-MS 应用到婴幼儿配方奶粉挥发性化合物的鉴定中,

并对不同段式婴幼儿配方奶粉香气特征进行解析。本研究的开展可以为了解不同段式婴幼儿配方奶粉的感官品质及其物质基础提供数据支持,为婴幼儿配方奶粉产品感官品质提升和控制提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

婴幼儿配方奶粉 北京市超市购买,同品牌、同批次、不同段式奶粉各1罐,具体信息见表1。 $C_7 \sim C_{40}$ 、 $C_6 \sim C_{24}$ 正构烷烃 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO);4-甲基-2-戊醇(内标) 上海安谱实验科技有限公司(CNW),纯度 $\geq 98\%$;2-甲基-1-丙醇($\geq 99.5\%$)、1-己醇($>99.5\%$)、1-辛烯-3-醇($\geq 98\%$)、二甲基二硫($\geq 98\%$)、(E,E)-2,4-癸二烯醛($\geq 97\%$)、二甲基砷($\geq 99\%$)、(E)-2-庚醛($>95\%$) 阿拉丁试剂(上海)有限公司;1-庚醇($>95\%$)、2-戊基呋喃($\geq 98\%$)、萘($\geq 99.5\%$)、戊醛($\geq 98\%$)、己醛($\geq 99\%$)、庚醛($\geq 98\%$)、辛醛($\geq 99\%$)、(E)-2-辛醛($\geq 95\%$)、壬醛($\geq 96\%$)、(E)-2-癸烯醛($\geq 98\%$)、己酸($\geq 99.5\%$)、对伞花烃($\geq 99.5\%$)、dl-薄荷醇($\geq 97\%$)、2-庚酮($\geq 98\%$)、1-辛烯-3-酮($\geq 95\%$)、2-壬酮($\geq 99\%$)、乙酸乙酯($\geq 99.7\%$) 上海麦克林生化科技有限公司。

表1 实验样品基本信息
Table 1 Basic information of experimental samples

序号	样品名	样品时段	适用年龄段(月)	生产日期	产品规格(g)
1	F1	1	0~6	2022.3.11	150
2	F2	2	6~12	2022.3.11	150
3	F3	3	12~24	2022.3.11	150

赛默飞 Trace 1300 气相色谱仪、ISQ QD 系列单四极杆 GC-MS 系统、TriPlus RSH Autosampler 自动进样器 赛默飞世尔科技公司;GERSTEL 嗅觉检测口(ODP4) 哲斯泰(上海)贸易有限公司;加热搅拌装置(CORNING) 上海楚定分析仪器;50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS 型萃取头 Supelco, Bellefonte; DB-5 色谱柱 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$, J&W 科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 定量描述分析 共有10名评价员(年龄范围在 23.3 ± 2.68 岁)参与实验,均经过3个月以上香气识别和评分训练且有3~6个月婴幼儿配方奶粉感官评价经验。评价属性通过查阅参考文献[16,22]及评价员讨论确定,采用9点标度法,对香气属性逐项评价,每个样品设置两个重复。评价员先嗅闻丁醇溶液[30]及经过强度定义的参比样强化标尺,之后根据随机编码条上的顺序依次嗅闻样品。样品以 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 温水按照奶粉说明书冲调比例冲泡均匀,分装至20 mL印有3位随机编码的食品级PET瓶中,在恒温 45°C 加热垫上平衡40 min以上。以完全随机顺序呈送及评价样品。在实验过程中,样品通过恒温加热装置保持 45°C 。每个样品间休息30 s。定量描述

分析实验每个样品重复2次。定量描述分析方法主要依据国家标准 GB/T 12313[31]。

1.3 HS-SPME-GC-O-MS 分析

萃取及色谱条件参考 Zhang 等研究方法进行了改进[16]。GC-O 分析由3名优选评价员完成,每名评价员采用直接强度法对每个样品重复嗅闻两次。嗅闻时,评价员需要记录气味区间、香气描述及相应强度。香气强度共有4个等级(1~4)[32]。

1.3.1 HS-SPME 条件 将样品用室温纯净水,以不同段式奶粉冲泡比例冲泡至均匀,每3 g分装至20 mL顶空瓶中,加入10 μL 内标(4-甲基-2-戊醇,1.0018 g/L),放入磁力搅拌转子,采用聚四氟乙烯隔垫瓶盖密封后,在 55°C 下10 min;再将50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS 型萃取头插入顶空瓶中萃取40 min。萃取结束后拔出萃取头,插入GC进样器,在 250°C 下解析5 min。

1.3.2 GC-O-MS 条件 色谱柱: HP-Innowax 60 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 。载气:高纯氦气,流速1.5 mL/min;进样口温度 250°C ;升温程序:初始柱温 40°C ,保持3 min,然后以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 增加到 230°C ,保持3 min;质谱接口温度 280°C ,离子源温度 230°C ,电离方式EI,电离能70 eV,质量扫描范围 $40 \sim 350 \text{ m/z}$;嗅闻口温度 250°C 。在参考实验条件中删除了溶剂延迟的步骤。

1.3.3 挥发性化合物的定性分析 首先将质谱分析结果与NIST MS Search v.2.4 谱库中化合物进行匹配,查找化合物NIST库中RI值;再通过正构烷烃出峰时间计算各化合物实际保留指数,与NIST谱库种保留指数对比定性[33]。

1.4 HS-SPME-GC-Orbitrap-MS 分析

萃取条件参考 Clarke 等的研究方法[34];色谱条件参考 Li 等的研究方法[35-36]。每个样品设置3个平行。

1.4.1 HS-SPME 条件 称量样品2.4 g,溶于2.5 mL室温蒸馏水中,加入10 μL 内标(4-甲基-2-戊醇,1.0018 g/L),以聚四氟乙烯隔垫瓶盖密封后,在 43°C 下平衡10 min,自动进样器将50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS 型萃取头插入顶空瓶,在 43°C 下萃取45 min。萃取结束后,萃取针自动插入GC进样器,在 260°C 下解析8 min。

1.4.2 GC-Orbitrap-MS 条件 色谱柱: DB-5 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 。载气:高纯氦气,流速1.2 mL/min;进样口温度 260°C ;升温程序:初始柱温 40°C ,保持3 min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 增加到 90°C ;再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高至 200°C ;最后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升高至 250°C ,保持5 min;电离方式EI,电离能70 eV,质量扫描范围 $30 \sim 330 \text{ m/z}$ 。

1.4.3 挥发性化合物定性定量 首先将质谱分析结果与标准品谱库中化合物进行匹配,未定性到的再

与 NIST MS Search v.2.4 谱库中化合物进行匹配,查找化合物 NIST 库中 RI 值;再通过正构烷烃出峰时间计算各化合物实际保留指数,与 NIST 谱库中保留指数对比定性。定性到的化合物峰面积与内标化合物(4-甲基-2-戊醇)的峰面积相比得到相对定量结果^[33]。

1.5 数据处理

定量感官描述根据评分均值绘制感官评价雷达图,采用 Excel 2019 绘制;GC-O 化合物种类堆积图采用 Excel 2019 绘制;GC-O 化合物种类韦恩图采用 TBtools 绘制;单因素方差分析采用 R 3.6.3 分析。

2 结果分析

2.1 QDA 评价结果

经 10 名优选评价员结合实际样品进行 2 轮讨论,讨论结合文献中已报道的婴配奶粉中的香气属性^[16,22-23],最终选择对样品中奶香味、甜香、谷物味、蒸煮味、整体腥味、鱼腥味、豆腥味等 7 个属性进行评价,结果见图 1,不同段式的奶粉的香气轮廓存在明显差异。除蒸煮味之外,3 个样品均具有显著差异($P<0.05$),特别是奶香味、鱼腥味、豆腥味、整体腥味等 4 种属性存在极显著差异($P<0.01$)。F1 样品中强度达到 3 分的有奶香味(3.75)、鱼腥味(3.65)、甜香(3.45)、整体腥味(3.40)、谷物味(3.10)、豆腥味(3.00)等 6 个属性;F2 中强度达到 3 分的有奶香(4.05)、整体腥味(3.75)、甜香(3.55)和豆腥味(3.45)等 4 个属性;F3 中强度达到 3 分的有奶香(4.90)和甜香(4.25)等 2 个属性。F3 奶香味、甜香的评分显著高于其他 2 个样品,整体腥味显著低于其他 2 个样品;豆腥味在 F2 中评分最高。F1 鱼腥味显著高于 F2 和 F3,这可能是由于 1 段奶粉的适用年龄段为 0~6 个月婴儿,在工艺生产中因为营养需求添加了更高水平的 DHA 和 ARA 导致^[37-38]。此外,本研究发现 F1 谷物味也高于 F2 和 F3。

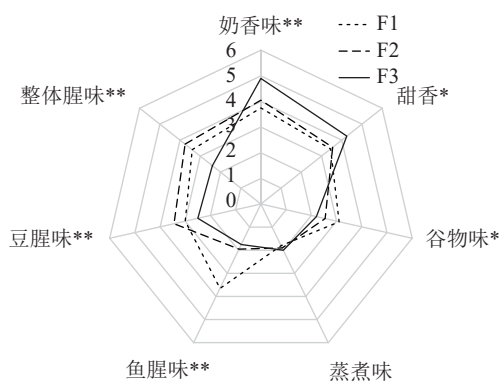


图 1 不同段式婴幼儿配方奶粉样品香气属性剖面图
Fig.1 Profile of aroma properties of infant formula samples in different stages

注: *为 $P<0.05$, **为 $P<0.01$ 。

2.2 SPME-GC-O-MS 分析结果

采用 GC-O-MS 分析 3 个样品,共嗅闻鉴定到 24 种挥发性化合物,包括 15 种醛类、4 种醇类、4 种

酮类及 1 种呋喃类化合物;其中,在 F1、F2 和 F3 奶粉样品中分别包括 22、21、19 种挥发性化合物,具体结果见图 2 和表 2。有 18 种化合物同时存在于 3 个样品中,包括(E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1)、(E,E)-2,4-庚二烯醛(AL-2)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3)、(E)-2-癸烯醛(AL-4)、(E)-2-壬醛(AL-7)、(E)-2-辛醛(AL-8)、2-十一烯醛(AL-9)、庚醛(AL-11)、己醛(AL-12)、辛醛(AL-13)、戊醛(AL-14)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15)等 12 种醛类化合物,1-辛烯-3-酮(K-1)、1-戊烯-3-酮(K-2)、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮(K-3)、3-辛烯-2-酮(K-4)等 4 种酮类化合物,醇类化合物 1-戊醇(HA-4)和呋喃类化合物 2-戊基呋喃(F-1)分别有 1 种。在其他 6 种化合物中,1-庚醇(HA-1)、(E)-2-己醛(AL-6)只在 F1 中嗅闻到,丁醛(AL-10)只在 F2 中嗅闻到,1-己醇(HA-2)只在 F3 中嗅闻到。另外 1-辛烯-3-醇(HA-3)、(E)-2-庚醛(AL-5)只在 F1、F2 中嗅闻到。

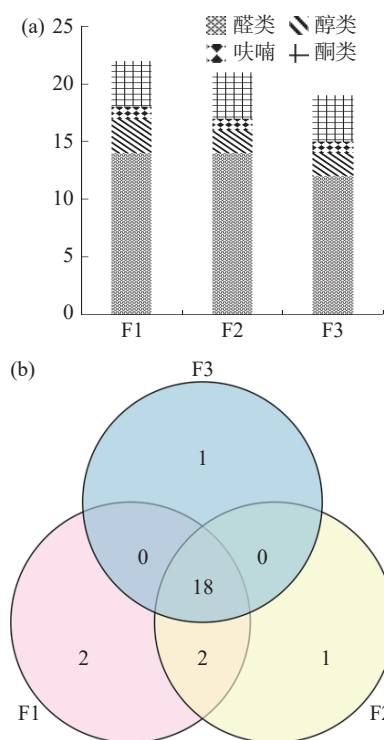


图 2 不同段式婴幼儿配方奶粉中挥发性化合物 GC-O 定性结果堆积图(a)及韦恩图(b)

Fig.2 Accumulation diagram (a) and Wayne diagram (b) of volatile compounds identified in GC-O of infant formula of different stages

统计每个化合物被嗅闻到的频数,最高为 6(共 3 名评价员嗅闻,每人嗅闻两次),结果见表 2。F1 中化合物嗅闻频数 ≥ 3 的共有 12 种,包括 1-辛烯-3-醇(HA-3, 频数=3)、1-戊醇(HA-4, 频数=5)等 2 种醇类化合物;(E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1, 频数=4)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3, 频数=6)、(E)-2-癸烯醛(AL-4, 频数=3)、(E)-2-壬醛(AL-7, 频数=3)、2-十一烯醛(AL-9, 频数=4)、己醛(AL-12, 频数=6)、戊醛(AL-14, 频数=4)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15, 频

表 2 不同阶段婴幼儿配方奶粉 GC-O 定性结果及化合物嗅闻频数结果

Table 2 GC-O qualitative results and compound olfactory frequency results of infant formula in different stages

序号	化合物	CAS	香气描述 ^a	嗅闻频数 ^b			鉴定方法 ^c
				F1	F2	F3	
醇类(4种)							
HA-1	1-庚醇	111-70-6	豆腥	1	0	0	MS, RI, Aroma
HA-2	1-己醇	111-27-3	汽油	0	0	1	MS, RI, Aroma
HA-3	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	鱼腥, 豆腥	3	3	0	MS, RI, Aroma
HA-4	1-戊醇	71-41-0	鱼腥, 奶腥	5	1	2	MS, RI, Aroma
醛类(15种)							
AL-1	(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	坚果, 豆腥	4	6	5	MS, RI, Aroma
AL-2	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313035	油脂, 青草	1	2	1	MS, RI, Aroma
AL-3	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	谷物	6	5	4	MS, RI, Aroma
AL-4	(E)-2-癸烯醛	3913-81-3	植物, 清香	3	2	3	MS, RI, Aroma
AL-5	(E)-2-庚醛	18829-55-5	鱼腥	2	2	0	MS, RI, Aroma
AL-6	(E)-2-己醛	6728-26-3	青草	1	0	0	MS, RI, Aroma
AL-7	(E)-2-壬醛	18829-56-6	土味, 纸板, 豆腥	3	4	4	MS, RI, Aroma
AL-8	(E)-2-辛醛	2548-87-0	坚果, 豆腥	1	3	2	MS, RI, Aroma
AL-9	2-十一烯醛	2463-77-6	铁锈, 植物	4	5	5	MS, RI, Aroma
AL-10	丁醛	123-72-8	焦糊	0	1	0	MS, RI, Aroma
AL-11	庚醛	111-71-7	奶香	2	2	2	MS, RI, Aroma
AL-12	己醛	66-25-1	青草	6	5	5	MS, RI, Aroma
AL-13	辛醛	124-13-0	新鲜	2	2	2	MS, RI, Aroma
AL-14	戊醛	110-62-3	鱼腥, 豆腥	4	4	1	MS, RI, Aroma
AL-15	反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	360263	金属, 鱼腥	5	5	6	MS, Aroma
酮类(4种)							
K-1	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	蘑菇	5	4	4	MS, RI, Aroma
K-2	1-戊烯-3-酮	1629-58-9	豆腥	1	1	1	MS, RI, Aroma
K-3	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	果香, 清香	3	1	2	MS, RI, Aroma
K-4	3-辛烯-2-酮	1669-44-9	坚果, 甜香	1	1	1	MS, RI, Aroma
呋喃(1种)							
F-1	2-戊基呋喃	3777-69-3	鱼腥, 金属	1	2	2	MS, RI, Aroma

注: *a: GC-O中嗅闻到的及与文献中对比后的香气描述, 参考文献[16,38-41]; *b: 嗅闻频数: 每个化合物被嗅闻到的次数, 每个化合物最高频数=6, 即3名评价员, 每人嗅闻2次, 均嗅闻到时, 该化合物频数为6; *c: MS为根据质谱信息匹配定性; RI为根据实际RI与NIST RI比对匹配定性; Aroma为香气描述整理结果。

数=5)等 8 种醛类化合物; 1-辛烯-3-酮(K-1, 频数=5)、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮(K-3, 频数=3)等 2 种酮类化合物。其中 1-戊醇(HA-4, 频数=5, 鱼腥、奶腥)仅在 F1 样品中嗅闻频数 ≥ 3 , 推测是造成 F1 样品鱼腥味显著高于其他 2 个样品的关键化合物。F2 中化合物嗅闻频数 ≥ 3 的共有 10 种, 包括 1-辛烯-3-醇(HA-3, 频数=3)等 1 种醇类化合物; (E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1, 频数=6)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3, 频数=5)、(E)-2-壬醛(AL-7, 频数=4)、(E)-2-辛醛(AL-8, 频数=3)、2-十一烯醛(AL-9; 频数=5)、己醛(AL-12; 频数=5)、戊醛(AL-14, 频数=4)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15, 频数=5)等 8 种醛类化合物及 1-辛烯-3-酮(K-1, 频数=4)等 1 种酮类化合物; (E)-2-辛醛(AL-8, 频数=3; 坚果、豆腥)仅在 F2 样品中嗅闻频数 ≥ 3 , 被认为是造成 F2 样品豆腥味显著高于其他 2 个样品的关键化合物。F3 中化合物嗅闻频数 ≥ 3 的共有 8 种, 包括(E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1, 频数=5)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3, 频数=4)、(E)-2-癸烯醛(AL-4, 频数=3)、(E)-2-壬醛

(AL-7, 频数=4)、2-十一烯醛(AL-9, 频数=5)、己醛(AL-12, 频数=5)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15, 频数=6)等 7 种醛类化合物及 1-辛烯-3-酮(K-1, 频数=4)等 1 种酮类化合物。另外, 1-辛烯-3-醇(HA-3, 鱼腥、豆腥)、戊醛(AL-14, 鱼腥、豆腥)仅在 F1、F2 中嗅闻频数 ≥ 3 , 是造成 F1、F2 与 F3 样品差异的关键香气化合物。

在 24 种嗅闻到的化合物中, 共有 7 种化合物的嗅闻频数在 3 个样品中均 ≥ 3 , 其中 6 种为醛类化合物, 包括(E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3)、(E)-2-壬醛(AL-7)、2-十一烯醛(AL-9)、己醛(AL-12)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15); 1 种为酮类化合物, 为 1-辛烯-3-酮(K-1)。可见, 这些化合物对 3 种样品的香气贡献较大。醛类化合物被感知到的香气描述多以“鱼腥味”、“豆腥味”为主。据报道, (E,E)-2,4-癸二烯醛(AL-1)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3)、(E)-2-己醛(AL-6)、(E)-2-壬醛(AL-7)、(E)-2-辛醛(AL-8)、戊醛(AL-14)等醛类化合物是脂质氧化的产物, 与奶粉金属

味、鱼腥味等异味具有相关性^[39-43]。醇类化合物中提供腥味的 1-辛烯-3-醇(HA-3)、1-戊醇(HA-4)也有文献报道来源于脂质氧化, 其中 1-辛烯-3-醇(HA-3)多来源亚油酸的过氧化氢降解^[18,42]。有文献报道, 只在 F1 中鉴定到的 1-庚醇(HA-1)主要产生于脂质氧化或热处理的加工过程^[18,35,44]。另外, 典型的脂质氧化产物 1-辛烯-3-酮(K-1)及热处理产生的 2-戊基呋喃(F-1)也在 3 个样品中鉴定到^[16,40,45]。可见 1 段、2 段奶粉中的异味极有可能与脂质氧化产生的化合物有关, 这些化合物随着脂质氧化的发生含量逐渐升高, 渐渐掩盖住了奶粉中的奶香。

2.3 SPME-GC-Orbitrap-MS 鉴定结果

采用 SPME-GC-Orbitrap-MS 对奶粉中挥发性

成分进一步分析, 共鉴定到 47 种挥发性化合物, 包括 18 种醛类、9 种酮类、6 种醇类、4 种萜烯类、3 种酸类及 2 种含硫化合物、2 种苯类化合物、1 种呋喃类化合物、1 种酯类、1 种醚类, GC-O 中鉴定到的所有化合物均在 GC-Orbitrap-MS 中鉴定到, 结果见表 3。

采用内标法对鉴定到的化合物进行定量, 各个化合物含量结果见表 3。47 种化合物中有 41 种化合物的相对含量具有显著性($P<0.05$ 视为具有显著差异), GC-O 中鉴定到的所有化合物的相对含量均具有显著性。

F1 中含量高于 0.1 的共有 10 种化合物, 包括己醛(AL-12, 2.144)、戊醛(AL-14, 0.374)、(E)-2-庚醛(AL-5, 0.214)、苯甲醛(AL-17, 0.174)、(E,E)-2,4-庚

表 3 不同段式婴幼儿配方中挥发性化合物的 GC-Orbitrap-MS 定性定量分析
Table 3 Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds in infant formula of different stages by GC-Orbitrap-MS

序号	化合物名称	CAS	实际RI	m/z	含量			鉴定标准 ^a
					F1	F2	F3	
醇类(6种)								
HA-1	1-庚醇	111-70-6	887	41.03836	0.015 ^b	0.040 ^a	0.006 ^b	MS, O, RI, STD
HA-2	1-己醇	111-27-3	808	41.03836	0.008 ^b	0.014 ^a	0.006 ^b	MS, O, RI, STD
HA-3	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	979	57.03349	0.038 ^b	0.091 ^a	0.018 ^b	MS, O, RI, STD
HA-4	1-戊醇	71-41-0	777	55.05423	0.033 ^{ab}	0.052 ^a	0.023 ^b	MS, O, RI
HA-5	2-甲基-1-丙醇	78-83-1	662	41.0386	0.100 ^b	0.314 ^a	0.166 ^{ab}	MS, RI, STD
HA-6	1-戊烯-3-醇	616-25-1	657	57.0335	0.091 ^b	0.166 ^a	0.068 ^b	MS, RI
呋喃(1种)								
F-1	2-戊基呋喃	3777-69-3	903	81.03346	0.052 ^b	0.110 ^a	0.050 ^b	MS, O, RI, STD
苯(2种)								
B-1	乙苯	100-41-4	802	91.05422	0.012 ^a	0.012 ^a	0.013 ^a	MS, RI
B-2	苯	91-20-3	1087	128.06205	0.014 ^b	0.018 ^a	0.015 ^b	MS, RI, STD
硫化物(2种)								
S-1	二甲基二硫	624-92-0	711	93.99052	0.008 ^a	0.010 ^a	0.008 ^a	MS, RI, STD
S-2	二甲基砷	67-71-0	934	78.98483	0.113 ^b	0.143 ^a	0.103 ^{ab}	MS, RI, STD
醚类(1种)								
ET-1	正丁基醚	142-96-1	884	57.06985	0.008 ^a	0.007 ^a	0.008 ^a	MS, RI
醛类(18种)								
AL-1	(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	1301	81.0335	0.017 ^b	0.086 ^a	0.009 ^b	MS, O, RI, STD
AL-2	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-0-35	1027	81.03346	0.152 ^b	0.381 ^a	0.075 ^b	MS, O, RI
AL-3	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	1219	81.03342	0.099 ^b	0.607 ^a	0.069 ^b	MS, O, RI
AL-4	(E)-2-癸烯醛	3913-81-3	1265	83.04913	0.016 ^b	0.072 ^a	0.011 ^b	MS, O, RI, STD
AL-5	(E)-2-庚醛	18829-55-5	877	41.03834	0.214 ^b	0.639 ^a	0.131 ^b	MS, O, RI, STD
AL-6	(E)-2-己醛	6728-26-3	797	41.03834	0.031 ^b	0.084 ^a	0.016 ^b	MS, O, RI
AL-7	(E)-2-壬醛	18829-56-6	1058	41.03834	0.021 ^b	0.065 ^a	0.015 ^b	MS, O, RI
AL-8	(E)-2-辛醛	2548-87-0	951	41.03834	0.117 ^b	0.439 ^a	0.079 ^b	MS, O, RI, STD
AL-9	2-十一烯醛	2463-77-6	1369	67.05431	0.008 ^b	0.037 ^a	0.005 ^b	MS, O, RI
AL-10	丁醛	123-72-8	612	44.02567	0.009 ^b	0.018 ^a	0.006 ^b	MS, O, RI
AL-11	庚醛	111-71-7	834	41.03834	0.074 ^b	0.182 ^a	0.053 ^b	MS, O, RI, STD
AL-12	己醛	66-25-1	753	41.03834	2.144 ^b	5.003 ^a	1.662 ^b	MS, O, RI, STD
AL-13	辛醛	124-13-0	914	41.03834	0.128 ^b	0.360 ^a	0.089 ^b	MS, O, RI, STD
AL-14	戊醛	110-62-3	669	44.02555	0.374 ^b	0.665 ^a	0.284 ^b	MS, O, RI, STD
AL-15	反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	360263	1351	68.02566	0.025 ^b	0.103 ^a	0.015 ^b	MS, O, RI
AL-16	3-甲基丁醛	590-86-3	636	41.03834	0.018 ^b	0.028 ^a	0.015 ^b	MS, RI
AL-17	苯甲醛	100-52-7	969	105.03348	0.174 ^b	0.429 ^a	0.200 ^b	MS, RI
AL-18	壬醛	124-19-6	1004	41.03834	0.067 ^b	0.092 ^a	0.069 ^b	MS, RI, STD

续表 3

序号	化合物名称	CAS	实际RI	m/z	含量			鉴定标准 ^a
					F1	F2	F3	
酸类(3种)								
A-1	己酸	142-62-1	980	60.02058	0.071 ^b	0.183 ^a	0.063 ^b	MS, RI, STD
A-2	辛酸	124-07-2	1065	60.02058	0.015 ^b	0.026 ^a	0.015 ^b	MS, RI
A-3	癸酸	334-48-5	1360	60.02058	0.003 ^b	0.005 ^a	0.003 ^{ab}	MS, RI
萜烯(4种)								
T-1	α -侧柏烯	2867-05-2	928	91.05418	0.003 ^a	0.003 ^a	0.003 ^a	MS, RI
T-2	对伞花烃	99-87-6	934	119.08548	0.004 ^b	0.005 ^a	0.013 ^a	MS, RI, STD
T-3	(+)-蒎烯	5794-03-6	948	93.06988	0.042 ^b	0.081 ^{ab}	0.130 ^a	MS, RI
T-4	dl-薄荷醇	89-78-1	1070	71.04914	0.002 ^a	0.004 ^a	0.004 ^a	MS, RI, STD
酮类(9种)								
K-1	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	981	55.01783	0.040 ^b	0.127 ^a	0.019 ^b	MS, O, RI, STD
K-2	1-戊烯-3-酮	1629-58-9	736	55.01784	0.003 ^b	0.006 ^a	0.002 ^b	MS, O, RI
K-3	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	973	95.04915	0.050 ^b	0.192 ^a	0.025 ^b	MS, O, RI
K-4	3-辛烯-2-酮	1669-44-9	945	43.01769	0.018 ^b	0.045 ^a	0.012 ^b	MS, O, RI
K-5	2-丁酮	78-93-3	600	43.01769	0.066 ^b	0.125 ^a	0.100 ^{ab}	MS, RI
K-6	甲基异丁酮	108-10-1	707	43.01769	0.128 ^a	0.144 ^a	0.135 ^a	MS, RI
K-7	2-庚酮	110-43-0	825	43.01769	0.041 ^b	0.049 ^a	0.045 ^{ab}	MS, RI, STD
K-8	2,5-辛二酮	3214-41-3	988	43.05419	0.114 ^b	0.361 ^a	0.064 ^b	MS, RI
K-9	2-壬酮	821-55-6	1093	58.04129	0.002 ^b	0.003 ^a	0.002 ^b	MS, RI, STD
酯类(1种)								
ES-1	乙酸乙酯	141-78-6	608	43.01769	0.019 ^b	0.025 ^a	0.021 ^{ab}	MS, RI, STD

注: *a: MS为根据质谱信息匹配定性; RI为根据实际RI与NIST RI比对匹配定性; O为GC-O中鉴定到的化合物; STD为与标准品谱库匹配定性。

二烯醛(AL-2, 0.152)、辛醛(AL-13, 0.128)、甲基异丁酮(K-6, 0.128)、(E)-2-辛醛(AL-8, 0.117)、2,5-辛二酮(K-8, 0.114)、二甲基砒(S-2, 0.113), 其中有6种化合物在GC-O中被嗅闻到, 均为醛类化合物。

F2 中含量高于 0.1 的共有 20 种化合物, 包括己醛(AL-12, 5.003)、戊醛(AL-14, 0.665)、(E)-2-庚醛(AL-5, 0.639)、(E,E)-2,4-壬二烯醛(AL-3, 0.607)、(E)-2-辛醛(AL-8, 0.439)、苯甲醛(AL-17, 0.429)、(E,E)-2,4-庚二烯醛(AL-2, 0.381)、2,5-辛二酮(K-8, 0.361)、辛醛(AL-13, 0.360)、2-甲基-1-丙醇(HA-5, 0.314)、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮(K-3, 0.192)、己酸(A-1, 0.183)、庚醛(AL-11, 0.182)、1-戊烯-3-醇(HA-6, 0.166)、甲基异丁酮(K-6, 0.144)、二甲基砒(S-2, 0.143)、1-辛烯-3-酮(K-1, 0.127)、2-丁酮(K-5, 0.125)、2-戊基呋喃(F-1, 0.110)、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛(AL-15, 0.103), 其中有 12 种化合物在 GC-O 中被嗅闻到, 为醛酮类化合物及呋喃类化合物。

F3 含量高于 0.1 的仅有 9 种化合物, 包括己醛(AL-12, 1.662)、戊醛(AL-14, 0.284)、苯甲醛(AL-17, 0.200)、2-甲基-1-丙醇(HA-5, 0.166)、甲基异丁酮(K-6, 0.135)、(E)-2-庚醛(AL-5, 0.131)、(+)-蒎烯(T-3, 0.130)、二甲基砒(S-2, 0.103)、2-丁酮(K-5, 0.100), 其中有 3 种化合物在 GC-O 中嗅闻到, 均为醛类化合物。

由表 3 可见, 己醛(AL-12)的含量在所有化合物中最高, 且显著高于其他化合物, 在香气描述上己醛(AL-12)主要表现为“青草味”。戊醛(AL-14)在

3 个样品中含量仅次于己醛(AL-12), 香气描述多为“鱼腥 豆腥”。前人大量研究发现, 己醛(AL-12)、戊醛(AL-14)多来源于亚油酸氧化, 已被用作评估婴儿配方食品新鲜度和整体氧化质量的潜在标志物^[18,41-48]。在 F1、F2 中含量较高的辛醛(AL-13)也被报道过来源于油酸氧化^[42]。

比较样品间含量发现, 多数化合物在 F3 中含量最低, 尤其是醛类化合物。萜烯类化合物如对伞花烃(T-2, 新鲜、牛至)、(+)-蒎烯(T-3, 新鲜、草本)的含量在 F3 中最高, 其中(+)-蒎烯(T-3)的含量只在 F3 样品中高于 0.1。被报道为氧化标记物的己醛(AL-12)、戊醛(AL-14)含量在 F3 样品中均明显低于其他 2 个样品。据报道, 牛至等草本植物常作为奶牛饲料以改善其消化系统, 从而减少温室气体的排放; 在生产实践中, 常以牛至精油、牛至草粉、牛至浸膏等形式添加到奶牛饲料中, 从而促进奶牛生长发育^[49]。可见, 样品中的萜烯类化合物极有可能来源于奶牛饲料, 并对 F3 样品的香气具有较大贡献。

通过 GC-O-MS 分析结果发现, 醛类化合物是最容易嗅辨出气味的呈味物质, 其主要呈香特征为鱼腥味、豆腥味。在 GC-Orbitrap-MS 的分析结果中, F1、F2 中有 16 种化合物的含量明显高于 F3。因此定量描述分析中, F1、F2 较高水平的鱼腥味和豆腥味极有可能由醛类化合物提供。在定量描述分析结果中发现, F3 的奶香味、甜香属性显著高于其他 2 个样品, 同时在 GC-Orbitrap-MS 的分析结果中, F3 中对伞花烃和(+)-蒎烯等 2 种萜烯类化合物的含

量高于 F1、F2, 结合二者的香气描述, 推测它们掩盖了 F3 中的部分腥味。值得注意的是, 许多化合物的含量在 F2 中最高, 其中(E,E)-2,4-癸二烯醛(坚果、豆腥)、(E)-2-辛醛(坚果 豆腥)在 GC-O 中嗅闻频数最高, 推测在 F2 中其产生了明显的豆腥味。

3 结论

本实验以 1 段、2 段、3 段婴幼儿配方奶粉为研究对象, 通过定量描述分析探究不同段式奶粉中的香气特征, 通过 GC-O-MS、GC-Orbitrap-MS 技术对关键香气化合物进行分析鉴定。结果发现, 不同段式婴幼儿配方奶粉的奶香味强度均高于 3 分, 3 段奶粉奶香味和甜香属性显著高于其他 2 个样品。1 段奶粉和 2 段奶粉存在较高水平的鱼腥味和豆腥味。GC-O-MS 分析共嗅闻到 24 种挥发性化合物, 其中被嗅闻到频数最高的是(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬醛、2-十一烯醛、己醛、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛、戊醛等醛类化合物, 在嗅闻结果中多描述为鱼腥味、豆腥味或与油脂相关的坚果味等; GC-Orbitrap-MS 分析共鉴定到 47 种挥发性化合物, 其中有 41 种化合物具有差异; 推测 (E,E)-2,4-癸二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬醛、2-十一烯醛、己醛、反-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛、戊醛等醛类化合物及对伞花烃、(+)-蒎烯等萜烯类化合物是造成不同类型婴幼儿配方奶粉样品鱼腥味、豆腥味、奶香味、甜香等属性差异的重要化合物。本研究的开展发现了不同段式婴幼儿配方奶粉的香气轮廓和主要呈香组分均存在一定差异, 上述结果可为婴幼儿配方奶粉感官品质控制和提升提供重要参考。

参考文献

- [1] 中国乳制品工业协会. RHB 204-2004 婴儿配方乳粉感官评鉴细则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004. [China Dairy Industry Association. RHB 204-2004 Sensory regulations of milk powder for infant and children[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.]
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 10765-2010 食品安全国家标准 婴儿配方食品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010. [People's Republic of China Ministry of Health. GB 10765-2010 National food safety standard Infant formula [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.]
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 10767-2010, 食品安全国家标准 较大婴儿配方食品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021. [People's Republic of China Ministry of Health. GB 10765-2021, National food safety standard Older infants and young children formula[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.]
- [4] 姜毓君. 我国乳品质量安全现状及发展建议[J]. 中国食品药品监管, 2019(2): 31-36. [JIANG Yujun. Present situation and development suggestions of dairy quality and safety in China[J]. China Food Drug Administration, 2019(2): 31-36.]
- [5] 何韵. 国产婴幼儿配方奶粉质量监管现状及市场趋势分析[J]. 现代食品, 2021(19): 61-63. [HE Yun. Analysis of quality supervision status and market trend of domestic infant formula milk powder[J]. Modern Food, 2021(19): 61-63.]
- [6] JIMENEZ-ALVAREZ D, GIUFFRIDA F, GOLAY P A, et al. Profiles of volatile compounds in milk containing fish oil analyzed by HS-SPME-GC/MS[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2010, 110(3): 277-283.
- [7] 牛仙, 邓泽元, 王佳琦, 等. 国内外婴儿配方奶粉中营养成分的比较与分析[J]. 中国乳品工业, 2021, 49(2): 28-34, 46. [NIU Xian, DENG Zeyuan, WANG Jiaqi, et al. Comparison and analysis of nutrients in infant formula at home and abroad[J]. China Dairy Industry, 2021, 49(2): 28-34, 46.]
- [8] 揭良, 苏米亚. 干湿混合工艺婴幼儿配方奶粉质量分析[J]. 中国乳品工业, 2022, 50(7): 61-64. [JIE Liang, SU Miya. Quality analysis of infant formula milk powder by dry-wet mixing process[J]. China Dairy Industry, 2022, 50(7): 61-64.]
- [9] 朱丹晖, 赵杰, 朱丹丹, 等. 探究奶粉生产的质量管理措施[J]. 食品安全导刊, 2020(15): 69. [ZHU Danhui, ZHAO Jie, ZHU Dandan, et al. Exploring the quality management measures of milk powder production[J]. China Food Safety, 2020(15): 69.]
- [10] DIPASQUALE V, SERRA G, CORSELLO G, et al. Standard and specialized infant formulas in Europe: Making, marketing, and health outcomes[J]. Nutrition in Clinical Practice, 2020, 35(2): 273-281.
- [11] LUGONJA N, GORJANOVI S, PASTOR F T, et al. Antioxidant capacity and quality of human milk and infant formula determined by direct current polarography[J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(10): 1-8.
- [12] WANG X, ESQUERRE C, DOWNEY G, et al. Assessment of infant formula quality and composition using Vis-NIR, MIR and Raman process analytical technologies[J]. Talanta, 2018, 183: 320-328.
- [13] VELLA C, ATTARD E. Consumption of minerals, toxic metals and hydroxymethylfurfural: Analysis of infant foods and formulae[J]. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019, 7(2): 33.
- [14] JIA Hongxin, CHEN Wenliang, QI Xiaoyan, et al. The stability of milk-based infant formulas during accelerated storage[J]. Cy-TA-Journal of Food, 2019, 17(1): 96-106.
- [15] TANG Long, ZHANG Yuanyuan, JIN Yanjing, et al. Switchable GC/GC×GC-olfactometry-mass spectrometry system for the analysis of aroma components of infant formula milk-based on cow and goat milk[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022: 112.
- [16] ZHANG Hao, ZHANG Yu, WANG Lijin, et al. Detection of odor difference between human milk and infant formula by sensory-directed analysis[J]. Food Chemistry, 2022: 382.
- [17] CLARKE H J, O'SULLIVAN M G, KERRY J P, et al. Correlating volatile lipid oxidation compounds with consumer sensory data in dairy based powders during storage[J]. Antioxidants, 2020, 9(4): 338.
- [18] 江晓丽, 郭泽锦, 危娟, 等. 不同加工技术对乳粉中营养素的影响及婴幼儿配方奶粉发展建议[J]. 中国奶牛, 2022(6): 33-37. [JIANG Xiaoli, GUO Zebin, WEI Juan, et al. Research progress on effects of different processing technologies on nutrients in milk powder[J]. China Dairy Cattle, 2022(6): 33-37.]
- [19] HEWELT-BELKA W, D GARWOLIŃSKA, MYNARCZYK M, et al. Comparative lipidomic study of human milk from different lactation stages and milk formulas[J]. Nutrients, 2020, 12(7): 2165.

- [20] ROCÍO, BARREIRO, PATRICIA, et al. Comparison of the fatty acid profile of Spanish infant formulas and Galician women breast milk[J]. *Journal of Physiology & Biochemistry*, 2018, 74(1): 127–138.
- [21] 朱雨萱, 闫亚琴, 许晓青, 等. 感官词典建立方法及食品中应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(5): 396–407. [ZHU Yuxuan, WEN Yaqin, XU Xiaoqing, et al. Research progress of sensory lexicon building method and applications in food[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(5): 396–407.]
- [22] CLARKE H J, GRIFFIN C, HENNESSY D, et al. Effect of bovine feeding system (pasture or concentrate) on the oxidative and sensory shelf life of whole milk powder[J]. *Journal of Dairy Science*, 2021, 104(10): 10654–10668.
- [23] ALIM A, SONG H, RAZA A, et al. Identification of bitter constituents in milk-based infant formula with hydrolysed milk protein through a sensory-guided technique[J]. *International Dairy Journal*, 2020, 110: 104803.
- [24] 迟雪露, 潘明慧, KHALMETOV MURATZHAN, 等. GCMS, GCOMS 结合感官评价分析牦牛奶粉风味组分[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(17): 235–240. [CHI Xuelu, PAN Minghui, KHALMETOV MURATZHAN, et al. Analysis of flavor components of yak milk powder by GCMS and GCOMS combined with sensory evaluation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(17): 235–240.]
- [25] MAHDIE K, ELHAM G, ABDORREZA M, et al. Determination of furfural and hydroxymethylfurfural from baby formula using headspace solid phase microextraction based on nanostructured polypyrrole fiber coupled with ion mobility spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 181: 72–77.
- [26] CONDURSO C, CINCOTTA F, MERLINO M, et al. Stability of powdered infant formula during secondary shelf-life and domestic practices[J]. *International Dairy Journal*, 2020, 109: 104761.
- [27] 孙明朝, 杨悠悠, 余雅男, 等. 基于气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱的四种植物精油成分分析及其抗氧化活性评价[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(17): 338–354. [SUN Mingchao, YANG Youyou, YU Yanan, et al. Composition analysis based on gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry and evaluation of the antioxidant activity of four plants essential oils[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(17): 338–354.]
- [28] MENG Zhijuan, LI Qiang, CONG Jianhan, et al. Rapid screening of 350 pesticide residues in vegetable and fruit juices by multi-plug filtration cleanup method combined with gas chromatography-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2021, 10(7): 1651.
- [29] LIU Yaran, QIAN Xu, XING Jingtao, et al. Accurate determination of 12 lactones and 11 volatile phenols in nongrape wines through headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with high-resolution gas chromatography-orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(6): 1971–1983.
- [30] XIAO Zubing, XIANG Pan, ZHU Jiancai, et al. Evaluation of the perceptual interaction among sulfur compounds in mango by feller's additive model, odor activity value and vector model[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(32): 8926–8937.
- [31] GB/T 12313-1990, 感官分析方法 风味剖面检验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004. [GB/T 12313-1990, Sensory analysis method, flavor profile test[S]. Beijing: Standards Press of China, 1990.]
- [32] 党昕, 刘军, 姚凌云, 等. GC-MS 结合 GC-O、电子鼻评价不同预处理方式对沙枣风味的影响[J/OL]. *食品科学*: 1–13[2022-10-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220729.1015.048.html>. [DANG Xin, LIU Jun, YAO Lingyun, et al. GC-MS combined with GC-O and electronic nose to evaluate the effect of different pretreatment methods on sand jujube flavor[J/OL]. *Food Science*: 1–13[2022-10-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220729.1015.048.html>]
- [33] 吴天乐, 詹萍, 王鹏. 基于 GC-O-MS 结合化学计量学探究紫苏对鱼腥味的抑制作用[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(18): 9–18. [WU Tianle, ZHAN Ping, WANG Peng. To explore the inhibitory effect of Perilla on fishy smell based on GC-O-MS in combination[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(18): 9–18.]
- [34] CLARKE H J, MANNION D T, O'SULLIVAN M G, et al. Development of a headspace solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry method for the quantification of volatiles associated with lipid oxidation in whole milk powder using response surface methodology[J]. *Food Chemistry*, 2019, 292: 75–80.
- [35] PARK C W, STOUT M A, DRAKE M. The effect of spray-drying parameters on the flavor of nonfat dry milk and milk protein concentrate 70%[J]. *Journal of Dairy Science*, 2016, 99(12): 9598–9610.
- [36] LI Shihuan, LI Jinhui, FENG Senwei, et al. Headspace solid-phase microextraction and on-fiber derivatization for the determination of 3-/2-MCPDE and GE in breast milk and infant formula by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *LWT*, 2022: 154.
- [37] KOLETZKO B, BERGMANN K, BRENNAN J T, et al. Should formula for infants provide arachidonic acid along with docosahexaenoic acid? A position paper of the European Academy of Pediatrics and the Child Health Foundation[J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2019, 111(1): 10–16.
- [38] ISABEL S L, AIDA M. CHISAGUANO T, et al. The effect of an infant formula supplemented with AA and DHA on fatty acid levels of infants with different FADS Genotypes: The COGNIS Study[J]. *Nutrients*, 2019, 11(3): 602.
- [39] YANG Ping, LIU Chen, SONG Huanlu, et al. Sensory-directed flavor analysis of off-flavor compounds in infant formula with deeply hydrolyzed milk protein and their possible sources[J]. *LWT*, 2020, 119(9): 108861.
- [40] SAMAR D, ELIAS B, GUSTAV W, et al. Detection of lipid oxidation in infant formulas: Application of infrared spectroscopy to complex food systems[J]. *Foods*, 2020, 9(10): 1432.
- [41] CHENG Hong, ZHU Rugang, ERICHSEN H, et al. High temperature storage of infant formula milk powder for prediction of storage stability at ambient conditions[J]. *International Dairy Journal*, 2017, 73: 166–174.
- [42] GUDIPATI V, LET M B, MEYER A S, et al. Modeling the sensory impact of defined combinations of volatile lipid oxidation products on fishy and metallic off-flavors[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(6): 1635–1641.

- [43] HAUSNER H, PHILIPSEN M, SKOV T H, et al. Characterization of the volatile composition and variations between infant formulas and mother's milk[J]. *Chemosensory Perception*, 2009, 2(2): 79–93.
- [44] LI Ning, ZHENG Fuping, CHEN Haitao, et al. Identification of volatile components in Chinese Sinkiang fermented camel milk using SAFE, SDE, and HS-SPME-GC/MS[J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(3): 1242–1252.
- [45] MORITA A, ARAKI T, IKEGAMI S, et al. Coupled step-wise PLS-VIP and ANN modeling for identifying and ranking aroma components contributing to the palatability of cheddar cheese [J]. *Food Science and Technology Research*, 2015, 21(2): 175–186.
- [46] KOBAYASHI N, NISHIMURA O. Availability of detection frequency method using three-port gas chromatography-olfactometry for rapid comparison of whole milk powders[J]. *Food Science and Technology Research*, 2014, 20(4): 809–814.
- [47] ZHANG Sha, YANG Ruijin, ZHAO Wei, et al. Influence of pulsed electric field treatments on the volatile compounds of milk in comparison with pasteurized processing[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(1): C127–C132.
- [48] CHÁVEZ-SERVÍN J L, CASTELLOTE A I, LÓPEZ-SABATER M C. Volatile compounds and fatty acid profiles in commercial milk-based infant formulae by static headspace gas chromatography: Evolution after opening the packet[J]. *Food Chemistry*, 2007, 107(1): 558–569.
- [49] 唐玲, 徐奇友. 牛至对动物生产性能的影响及作用机制的研究 [J]. *饲料研究*, 2010(9): 14–17. [TANG Ling, XU Qiyu. Effects of oregano on animal performance and its mechanism[J]. *Feed Research*, 2010(9): 14–17.]