

烘焙时间对云南小粒咖啡挥发性成分影响的研究

周斌, 任洪涛

(云南省香料研究开发中心, 云南昆明 650051)

摘要: 本文研究了云南小粒咖啡在烘焙过程中挥发性成分及含量的变化。在 230 °C 烘焙温度条件下, 对不同烘焙时间的小粒咖啡采样, 采用两种方法对样品进行分析: 一、同时蒸馏萃取法提取挥发性成分, 采用了气相色谱-质谱联用仪对云南小粒咖啡中的挥发性成分进行了分析检测; 二、顶空直接进样, 气相色谱-质谱联用仪进行分析检测。对数据进行了定性定量分析, 以及聚类分析。方法一分析了 160 种挥发性化合物, 方法二分析了 15 种挥发性化合物。从数据可以看出, 咖啡在此温度条件下, 烘焙 6 min 后, 咖啡的主要挥发性成分已经产生, 如: 2-甲基吡嗪、糠醇、5-甲基呋喃醛、2-乙基-5-甲基吡嗪等。随着烘焙时间增加, 咖啡中的挥发性成分种类及含量变化明显。经过聚类分析可以看出, 可以分为 4 类, 可以作为判别咖啡烘焙程度一个方法。

关键词: 云南小粒咖啡; 烘焙时间; 挥发性成分; 气相色谱-质谱法; 聚类分析

文章编号: 1673-9078(2015)1-236-244

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.041

Effect of Roasting Time on Volatile Components in Yunnan Arabica Coffee

ZHOU Bin, REN Hong-tao

(Yunnan Flavor & Fragrance Research&Development Center, Kunming 650051, China)

Abstract: Changes in the composition and content of volatile components in Yunnan Arabica coffee during roasting were studied. At a baking temperature of 230 °C, the coffee was sampled at different baking times. Two analysis methods were used. Specifically, method one involved the simultaneous distillation and extraction of volatile components, and utilized gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) to analyze volatile components in Yunnan Arabica coffee. Method two involved headspace direct sampling with GC-MS analysis. The data in this study were analyzed quantitatively and qualitatively, and by cluster analysis. In the first method, a total of 160 kinds of volatile compounds were analyzed, and in the second method, 15 volatile compounds were analyzed. The data revealed that after baking for 6 min at 230 °C, volatile components such as 2-methyl pyrazine, furfuryl alcohol, 5-methyl-furan-aldehyde, and 2-ethyl-5-methyl-pyrazine were produced. Changes in the identity of the volatile components and their content in coffee were significant with increased baking time. According to the cluster analysis, coffee roasting time could be divided into four categories, and it could be used as a way to identify degree of coffee roasting.

Key words: Yunnan arabica coffee; roast time; volatile components; gas chromatography - mass spectrometry; clustering analysis

咖啡是世界三大饮品之首, 是世界第二大贸易产品。云南具有低纬度、高海拔、昼夜温差大的自然条件, 特别适合小粒咖啡的生长, 是全国最大的咖啡生产和出口基地^[1], 云南种植的咖啡豆具有“浓而不苦, 香而不烈、略带果酸味”的特点, 可与世界最好的咖啡—蓝山咖啡相媲美, 曾被国际咖啡组织(ICO)评为一类产品^[2]。

咖啡果实经过加工得到生咖啡豆, 生咖啡豆是无味的, 必须经过烘焙, 给生咖啡豆提供热量, 使咖啡豆产生复杂的化学反应, 才能产生出咖啡的色、香、味。烘焙一般分为三个步骤: 烘干、高温反应分解、冷却。在烘焙过程中主要发生了梅拉德反应和焦糖化反应。

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 云南省应用基础研究面上项目 (2011FZ095)

作者简介: 周斌 (1977-), 男, 副研究员, 研究方向: 食品分析化学

通讯作者: 任洪涛 (1974-), 男, 副研究员, 研究方向: 食品化学

这些反应产生了500~700种新化合物^[3]。

现在国内对于咖啡的研究集中在农业方面, 有一些对于咖啡香气成分的研究。如: 周斌等研究人员采用不同溶剂和方法对咖啡的香气成分进行了分析研究^[4,5], 吴贵苹等研究人员采用电子鼻对咖啡的品质进行了研究^[6]。等等。对于咖啡烘焙过程中的研究较少。吴传宇对于烘焙温度曲线进行了研究^[7]。蔡瑞玲对于烘焙过程中葫芦巴碱、绿原酸、烟碱、咖啡因含量变化进行了分析^[8]。国外对于咖啡烘焙过程的研究较深, 采用了各种先进的分析仪器对咖啡豆的烘焙原理进行研究。如: Dorfner 等采用共振增强多光子离子化和飞行时间质谱联用对咖啡豆烘焙过程中酚类化合物的形成, 进行了实时在线监测^[9]。Schramm 等应用单一光子离子化离子阱质谱法对咖啡豆烘焙过程中释放的气体进行实时分析^[10]。Alonso-Salces等采用高效液相色谱-二极管阵列检测器-电喷雾碰撞诱导解离-串联质谱在

线检测了咖啡豆中的化学成分^[11]。Wei等采用核磁共振谱结合标鉴定了烘焙咖啡豆中24个化合物^[12]。对咖啡烘焙过程中化学成分进行了跟踪分析。Baggenstoss等研究了咖啡豆烘焙过程中时间-温度对芳香性成分形成的影响^[13]。对烘焙过程中一些化合物的变化规律进行了研究。Frauendorfer等对烘焙前后咖啡豆中的芳香性成分进行了比较分析^[14]。

在研究中,对云南小粒咖啡进行了固定温度烘焙,取烘焙时间为2、4、6、8、10、12、14、15 min的8个样品,进行了两种方法的GC-MS分析,对于结果进行了聚类分析。对于云南小粒咖啡在不同烘焙程度的挥发性成分及含量进行了研究。

1 材料与方法

1.1 原料

1.1.1 样品及试剂

云南小粒咖啡生咖啡豆,购买于爱侬咖啡;二氯甲烷、无水乙醇、无水硫酸钠,国产;去离子水,自产。

1.1.2 主要仪器设备

Agilent 7890-5975c 气质联用仪; Agilent 7890 气相色谱、Agilent 5975c 质谱检测器、Agilent sampler80CTC 进样器,美国安捷伦公司;同时蒸馏萃取器:国产;R3 旋转蒸发仪:瑞士步琪公司;电烤箱:格兰仕。

1.2 方法

1.2.1 色谱方法

气相毛细管柱为: HP-5MS60 m×0.32 mm×0.25 μm 弹性石英毛细管柱;载气: 氦气;进样口温度: 250 °C;柱流速 1 mL/min,进样量 1 μL;升温程序: 起始温度 50 °C(保持 5 min),按 5 °C/min 升到 250 °C,保持 10 min;分流比: 25:1。

顶空进样方法: 进样量 1000 μL,平衡温度: 90 °C(保持 5 min),进样针温度: 90 °C。升温程序: 起始温度 50 °C(保持 5 min),按 4 °C/min 升到 150 °C,按 10 °C/min 升到 200 °C。

1.2.2 质谱方法

离子源: EI;气质接口温度: 280 °C;离子源温度: 230 °C;四级杆温度: 150 °C;电子倍增器电压: 1894 v;电子能量: 70 ev。

1.2.3 样品前处理方法

取生咖啡豆样品放于电烤箱中,在设定温度 230 °C 条件下烘焙,分别烘焙 2 min、4 min、6 min、

8 min、10 min、12 min、14 min、15 min,得到不同烘焙程度的 8 个样品。

分别称取 30 g 样品用磨豆机进行研磨,放入同时蒸馏萃取器中,一边加入 300 mL 蒸馏水,同时蒸馏萃取器的另一边加入 30 mL 二氯甲烷,连续提取 3 h,提取液经无水硫酸钠脱水后,用旋转蒸发仪精确浓缩至 1 mL,得到样品,保存于 5 °C 的冰箱中直到用于 GC-MS 分析。

1.2.4 聚类分析方法

采用 spss19.0 软件对数据进行处理。

2 结果与讨论

经过分析,用同时蒸馏萃取,再用 GC-MS 方法分析检测了 160 个化合物;顶空进样,GC-MS 方法分析检测了 15 个化合物。对各成分进行定性定量分析,利用 GC-MS 自带的 NIST 谱图库检索,采用峰面积百分归一化法对各成分进行定量分析。结果见表 1、表 2。图 1 是采用烘焙后用同时蒸馏萃取法提取的云南小粒咖啡香气成分总离子流图(以烘焙 10 min 的咖啡为例),图 2 是烘焙后用顶空进样的云南小粒咖啡香气成分总离子流图(以烘焙 10 min 的咖啡为例)。

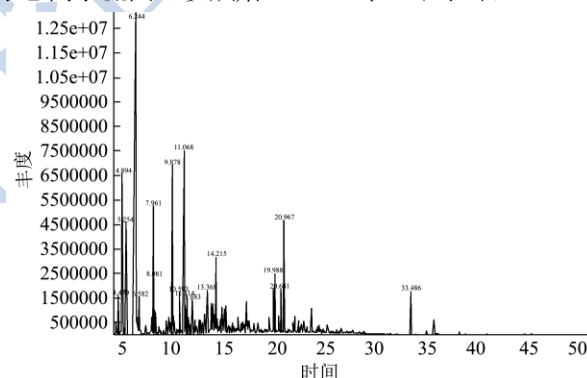


图 1 同时蒸馏萃取法提取的云南小粒咖啡香气成分总离子流图(以烘焙时间 10 分钟的咖啡为例)

Fig.1 Total ion current chromatogram of arabica coffee from Yunnan by SDE (coffee baked for 10 min is shown as an example)

从表 1 可以看出烘焙时间对于咖啡挥发性成分影响很大。在烘焙时间为 2 min 时,挥发性成分较少,只有 15 种成分检出,百分含量较大的是咖啡因和棕榈酸,还有苯乙烯、苯乙醛等化合物。烘焙 4 min 时,有吡嗪类芳香成分产生,有 42 个挥发性化合物检出。随着烘焙时间的增加,梅拉德反应和焦糖化的反应产物也增加。烘焙 6 min 时,有 81 个化合物检出;8 min 时,有 74 个;10 min 时,有 110 个;12 min,有 96 个;14 min,有 124 个;15 min,有 119 个化合物检出。

表 1 不同烘焙时间同时蒸馏提取法的云南小粒咖啡挥发性成分表 (%)

Table 1 Volatile components in Yunnan arabica coffee after baking for different amounts of time and simultaneous distillation extraction

序号	保留时间	中文名称	CAS号	2	4	6	8	10	12	14	15
1	4.31	正己醛	66-25-1	1.33	1.28	0.53	0.45	0.39	0.36	0.28	0.15
2	4.48	2-甲基四氢呋喃-3-酮	188-00-9	-	0.58	0.70	1.96	1.11	1.37	0.91	0.34
3	4.74	4-甲基噻唑	693-95-8	-	-	-	0.07	0.11	0.11	0.11	0.53
4	4.76	2-甲基吡啶	109-06-8	-	-	-	-	-	-	0.08	-
5	4.89	2-甲基吡嗪	109-08-0	-	11.81	9.91	8.03	5.26	8.12	5.35	4.03
6	5.15	2-(甲氧基甲基)呋喃	13679-46-4	-	0.43	0.65	0.77	0.40	0.48	0.35	0.22
7	5.25	糠醛	98-01-1	-	2.97	4.51	15.82	3.38	3.19	1.83	0.98
8	5.51	2-氨基吡啶	3731-51-9	-	-	0.16	-	-	-	-	0.14
9	5.58	反式-2,3-二甲基丙烯酸	13201-46-2	-	-	-	-	-	-	-	0.19
10	5.81	未知	-	-	-	-	0.18	-	-	-	0.17
11	6.04	糠醇	98-00-0	-	8.24	17.88	16.44	28.76	18.86	22.64	5.79
12	6.18	3-甲基吡啶	108-99-6	-	-	-	0.51	0.49	0.58	0.59	1.75
13	6.19	乙苯	100-41-4	2.71	1.88	1.23	-	-	-	-	-
14	6.46	1,4-二甲苯	106-42-3	2.67	2.07	0.43	-	-	-	-	-
15	6.51	未知	-	-	-	0.23	1.32	0.90	1.15	0.67	0.45
16	7.01	4-环戊烯-1,3-二酮	930-60-9	-	-	0.27	0.12	-	-	-	-
17	7.20	苯乙烯	100-42-5	6.05	3.83	0.95	0.32	0.17	0.24	0.22	0.41
18	7.27	间二甲苯	108-38-3	0.68	0.46	0.16	-	-	-	-	-
19	7.30	环己酮	108-94-1	-	-	-	-	-	-	-	0.17
20	7.50	3,3-二甲基丙烯酸	541-47-9	-	-	0.60	-	-	-	-	-
21	7.79	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	1120-73-6	-	-	-	0.83	0.61	0.72	0.63	0.75
22	7.88	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	-	9.01	4.60	-	-	-	-	0.67
23	7.92	2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	-	5.29	5.16	-	-	-	-	-
24	7.96	2-乙酰呋喃	1192-62-7	-	-	-	7.64	4.80	7.96	5.18	3.82
25	8.03	2-乙基吡嗪	13925-00-3	-	2.81	2.54	2.09	1.89	2.39	2.13	1.58
26	8.17	2,3-二甲基吡嗪	5910-89-4	-	1.45	1.03	0.70	0.51	0.96	0.65	0.72
27	8.56	3-戊烯-2-醇	1569-50-2	-	-	-	-	0.09	0.11	0.09	0.16
28	8.61	2-乙基吡嗪	4177-16-6	-	-	0.16	0.26	0.18	0.23	0.12	-
29	8.93	(4E)-2,3-二甲基-2,4-己二烯	5678-98-8	-	-	-	-	-	-	0.08	0.14
30	9.01	β-当归内酯	591-11-7	-	-	-	-	0.10	-	0.13	-
31	9.28	2-(1-羟基-1-甲基-2-氧代丙基)-2,5-二甲基-3(2H)-酮	10410-20-5	-	-	0.19	0.42	0.38	0.29	0.30	0.24
32	9.55	2-正丙基呋喃	4229-91-8	-	-	0.42	0.20	0.41	0.55	0.43	-
33	9.61	3-乙基吡啶	536-78-7	-	-	-	-	0.24	0.40	0.51	2.80
34	9.71	苯甲醛	100-52-7	-	0.43	0.18	0.16	0.30	0.44	0.32	0.73
35	9.77	3-己烯-2,5-二酮	4436-75-3	-	-	-	-	-	0.12	-	-
36	9.85	5-甲基呋喃醛	620-02-0	-	0.58	1.63	12.13	4.97	5.45	2.67	1.30
37	10.03	1-乙酰氧基-2-丁酮	1575-57-1	-	-	-	0.42	0.39	0.43	0.28	0.15
38	10.12	3-巯基-3-甲基-1-丁醇	34300-94-2	-	-	-	-	0.21	0.27	0.20	0.19
39	10.32	2-糠酸甲酯	611-13-2	-	-	-	-	0.11	0.21	0.14	0.24
40	10.46	1-(3-羟基-2-呋喃基)乙酮	3420-59-5	-	-	-	-	0.12	0.15	0.12	0.11
41	10.60	苯酚	108-95-2	-	-	0.17	0.28	1.09	1.21	1.84	7.02

转下页

接上页

42	10.70	二氢-2-甲基-3(2H)-噻吩酮	13679-85-1	-	-	-	0.09	0.16	0.19	-	-
43	10.85	2-乙基四氢-5-甲基-咪喃	931-39-5	-	-	-	-	-	0.13	0.17	0.18
44	10.87	马来酰亚胺	541-59-3	-	-	0.07	0.08	-	0.31	-	-
45	10.94	3,4-二甲基-2-环戊烯酮	30434-64-1	-	-	-	-	-	-	0.14	0.20
46	11.08	乙酸糠酯	623-17-6	-	2.29	2.54	3.07	4.54	7.27	5.40	3.05
47	11.18	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	-	3.83	2.47	1.32	0.96	1.43	0.96	1.81
48	11.22	2,3,5-三甲基吡嗪	14667-55-1	-	2.23	1.22	0.80	0.62	0.91	0.69	0.59
49	11.28	2-乙基-3-甲基吡嗪	15707-23-0	-	1.85	1.54	-	-	-	-	-
50	11.32	N-甲基-2-吡咯甲醛	1192-58-1	-	-	-	1.48	1.14	1.90	1.17	0.74
51	11.49	3,5-辛二烯-2-酮	38284-27-4	-	-	-	-	0.48	0.72	0.55	0.43
52	11.55	吡咯-2-甲醛	1003-29-8	-	-	0.41	0.81	0.43	-	0.22	0.48
53	11.70	2-乙基-6-甲基吡嗪	13925-09-2	-	0.40	0.39	0.26	0.23	0.40	0.33	0.24
54	11.86	吡嗪酰胺	98-96-4	-	0.25	1.03	0.13	0.92	0.17	0.75	0.91
55	11.97	5-氨基-4-甲酰胺咪唑	360-97-4	-	-	-	-	0.12	0.16	0.12	0.19
56	12.06	甲基环戊烯醇酮	80-71-7	-	-	-	0.14	0.33	0.13	0.32	0.31
57	12.23	2-噻吩甲醇	636-72-6	-	-	-	0.20	0.22	-	0.22	-
58	12.29	2-乙酰基吡啶	1122-62-9	-	-	-	0.20	0.15	0.36	0.18	0.24
59	12.33	苯甲醇	100-51-6	-	-	0.18	-	-	-	-	-
60	12.45	5-甲基-2-乙酰基咪喃	1193-79-9	-	-	-	0.13	0.18	0.28	0.20	0.23
61	12.50	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	1121-05-7	-	-	-	0.27	0.56	0.57	0.59	0.88
62	12.66	苯乙醛	122-78-1	1.40	3.04	0.56	0.46	0.33	0.52	0.28	0.21
63	13.09	邻甲酚	95-48-7	-	-	0.08	0.20	0.73	0.77	0.89	1.26
64	13.15	5-乙基-2-糠醛	23074-10-4	-	-	-	0.11	-	-	-	-
65	13.31	2-乙酰吡咯	1072-83-9	-	0.38	0.87	0.62	2.01	1.06	2.19	1.06
66	13.60	异丙基吡嗪	38713-41-6	-	-	0.12	0.15	0.13	0.23	0.16	0.12
67	13.68	(S)-氧化芳樟醇	5989-33-3	-	-	-	0.12	-	-	-	-
68	13.71	2-乙酰基-1-甲基吡咯	932-16-1	-	-	0.16	0.32	0.81	1.31	0.95	1.07
69	13.82	间甲酚	108-39-4	-	-	-	0.22	0.37	0.43	0.51	0.83
70	13.88	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	13925-07-0	-	4.97	2.79	1.55	0.75	1.84	0.89	0.72
71	13.98	3-乙酰基噻吩	1468-83-3	-	-	-	0.72	0.15	-	0.16	0.23
72	14.06	2-(咪喃-2-基甲基)咪喃, 双(2-咪喃基)甲烷	1197-40-6	-	-	-	-	0.84	0.64	0.91	1.23
73	14.13	2-乙基吡啶	1484-80-6	-	-	-	3.79	-	0.66	0.37	-
74	14.17	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	15707-34-3	-	0.84	0.43	-	0.13	0.97	-	-
75	14.22	愈创木酚	1990-5-1	-	-	0.40	0.54	1.79	2.65	2.64	6.59
76	14.30	3-氟苯甲醚	456-49-5	-	-	-	0.45	0.59	0.78	0.65	0.55
77	14.42	4,5-二甲基-4-己烯-3-酮	17325-90-5	-	-	-	-	-	-	0.14	0.40
78	14.46	4,4,5-三甲基-2-烯-1-酮	17429-29-7	-	-	-	-	0.28	0.35	0.19	0.22
79	14.64	双环亚丁基氧化物	37677-06-8	-	-	-	0.18	0.41	0.51	0.57	1.02
80	14.74	(1-甲基-2-吡咯基)乙腈	24437-41-0	-	-	0.26	0.20	0.79	0.85	0.94	1.07
81	14.86	2-(1-甲基乙烯基)-吡嗪	38713-41-6	-	-	-	0.21	0.11	-	0.12	0.32
82	14.96	麦芽酚	118-71-8	-	-	-	-	0.28	-	0.33	-
83	14.98	苯乙醇	1960-12-8	1.62	0.90	0.63	-	-	-	-	-
84	15.01	反(3aS, 7AS)-八氢-2H-茛-2-酮	16484-17-6	-	-	-	-	0.76	0.82	0.75	0.88

转下页

接上页

85	15.03	1-(5-甲基-2-吡嗪基)-1-乙醇	22047-27-4	-	0.50	0.65	0.76	-	-	-	-
86	15.17	乙基环戊烯醇酮	21835-01-8	-	0.60	1.20	0.60	0.67	0.36	0.92	0.49
87	15.43	3-吡啶甲醇	100-55-0	-	-	0.14	0.11	0.32	-	0.36	-
88	15.57	2-甲基-5-丙酰吡喃	10599-69-6	-	-	-	0.07	0.18	0.34	0.29	0.43
89	15.81	5-甲基-6,7-二氢-5H-环戊并吡嗪	23747-48-0	-	-	0.25	0.17	0.38	0.51	0.59	1.00
90	15.91	螺[3.4]辛烷-5-酮	10468-36-7	-	-	-	-	0.22	0.31	0.40	0.57
91	16.05	香豆酸	500-05-0	-	-	-	-	0.21	-	0.29	0.32
92	16.10	2,4-二甲苯酚	105-67-9	-	-	-	-	-	-	-	0.21
93	16.23	缩水甘油糠醚	5380-87-0	-	-	-	-	0.14	-	0.20	-
94	16.27	2-乙基吡喃	1487-18-9	-	-	-	0.09	0.16	0.26	0.28	0.21
95	16.34	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	18138-04-0	-	-	0.14	0.07	-	-	-	-
96	16.40	对氨基酚	150-75-4	-	-	-	-	0.41	0.72	0.52	0.63
97	16.42	3, 5-二乙基-2-甲基吡嗪	18138-05-1	-	0.61	0.46	0.35	-	-	-	-
98	16.48	反式-2-壬醛	18829-56-6	1.00	0.79	0.36	0.15	-	-	-	-
99	16.52	邻羟基苯乙酮	118-93-4	-	-	-	-	-	0.24	0.20	0.21
100	16.68	4-乙基苯酚	123-07-9	-	-	-	-	0.30	0.30	0.39	0.69
101	16.76	1-甲基-2-氧杂三环[3.3.1.1 ^{3,7}]癸烷	6508-22-1	-	-	-	-	-	0.38	0.13	0.25
102	16.84	2-甲氧基对苯二酚	824-46-4	-	-	-	0.12	0.29	-	0.31	0.44
103	16.93	2-甲基-4-硝基苯胺	99-52-5	-	-	-	-	0.27	0.35	0.40	0.58
104	17.02	对甲基苯甲醇	589-18-4	-	-	-	-	-	0.36	0.32	0.40
105	17.13	萘	91-20-3	1.10	0.55	0.21	-	-	-	-	-
106	17.13	5-甲基-2-糠基吡喃	13678-51-8	-	-	-	0.25	-	0.20	0.33	0.86
107	17.18	1-糠基吡咯,1-(2-吡喃基甲基)-1H-吡咯	1438-94-4	-	-	-	-	0.93	0.35	0.58	1.17
108	17.26	N-(2-羟基-苯)-脲	1196-72-1	-	-	-	-	0.42	0.49	0.51	0.38
109	17.35	6-羟基-4-嘧啶甲酸	6299-87-2	-	-	-	-	0.26	0.26	0.28	0.69
110	17.43	3-甲基-4-丙基-2,5-吡喃二酮	16493-20-2	-	-	-	-	0.21	0.33	0.26	0.17
111	17.48	二氢吡啶-6-胺	15918-79-3	-	0.50	0.33	0.17	0.36	0.46	0.58	0.98
112	17.69	3-乙基-1H-吡咯	1551-16-2	-	-	-	-	0.05	-	0.09	0.10
113	17.76	对氨基苯乙腈	3544-25-0	-	-	0.16	-	-	-	-	-
114	17.83	3,4-二乙基噻吩	35686-14-7	-	-	-	-	-	0.11	-	0.09
115	17.90	5,6,7,8-四氢喹啉	34413-35-9	-	-	0.30	0.16	0.20	0.20	0.39	0.72
116	18.22	2,3-二氢苯并吡喃	496-16-2	-	0.76	0.89	-	0.13	-	0.14	-
117	18.33	戊酸糠酯	36701-01-6	-	-	0.36	0.21	0.28	0.39	0.42	0.49
118	18.49	2,3-二甲基氢醌	608-43-5	-	-	-	-	0.10	0.18	0.25	0.44
119	18.59	2,3,6-三甲基苯酚	2416-94-6	-	-	-	-	0.06	-	-	0.12
120	18.66	1,2,3,4-四氢喹啉	635-46-1	-	-	-	-	0.09	-	0.18	0.29
121	18.79	2,4,6-三甲基苯乙烯	769-25-5	-	-	-	-	-	-	-	0.20
122	19.03	萘烷,十氢化萘	91-17-8	-	-	-	0.14	0.19	0.26	0.36	1.00
123	19.20	3,5-二羟基-4-乙酰甲苯	10139-84-1	-	-	-	-	-	-	0.21	0.24
124	19.43	4-羟基喹啉	491-36-1	-	-	0.33	0.32	0.36	0.30	0.45	0.42
125	19.55	苜基异戊基醚	122-73-6	-	-	-	-	0.12	-	0.16	0.17
126	19.83	2-萘基-2-丁烯醛	4411-89-6	-	0.65	0.34	0.14	-	-	-	-
127	19.87	3,4-二羟基苯乙酮	1197-09-7	-	-	-	0.17	1.06	0.21	1.14	0.53
128	19.99	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	-	-	-	-	1.31	0.43	1.76	6.62

转下页

接上页

129 20.38	吡啶	120-72-9	2.44	1.05	1.15	0.14	0.67	0.36	0.70	1.58
130 20.53	2-甲基喹啉	7251-61-8	-	-	0.15	-	-	-	-	-
131 20.65	二糠基醚	4437-22-3	-	-	-	0.18	0.94	1.35	1.29	1.47
132 20.73	4-羟基-3-甲基苯乙酮	876-02-8	-	-	-	0.08	0.20	0.20	0.22	0.22
133 20.83	3-丁基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	29798-72-9	-	-	-	-	-	-	-	0.20
134 20.96	4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚	7786-61-0	6.53	10.52	9.63	0.12	2.45	0.21	0.78	0.75
135 21.02	反式-2,4-癸二烯醛	2363-88-4	-	-	-	-	-	-	-	0.17
136 21.34	4-苯基-1H-吡唑	10199-68-5	-	-	0.13	-	0.06	-	0.12	0.21
137 21.84	2-氨基-1-萘酚	606-41-7	-	-	-	-	0.24	-	0.39	0.96
138 22.00	4-氨基喹啉-2-酮	110216-87-0	-	0.58	0.96	0.49	0.56	0.47	0.63	0.54
139 22.29	未知		-	0.40	0.28	0.26	0.12	0.13	0.19	0.27
140 22.40	3,4-二甲氧基苯乙烯	6380-23-0	-	-	0.09	0.08	0.25	0.24	0.32	0.54
141 22.66	2',5'-二羟基苯丙酮	938-46-5	-	-	-	-	0.24	-	0.44	-
142 22.89	7-甲基吡啶	933-67-5	-	-	0.20	0.11	0.28	0.13	0.28	0.62
143 23.09	N,N-二乙基苯胺	91-66-7	-	-	0.15	0.06	-	-	0.10	-
144 23.23	香兰素	121-33-5	-	-	0.08	0.09	0.16	0.12	-	-
145 23.64	N,N-bis(2-甲基呋喃)-4-甲基苯磺酰胺	1000350-90-9	-	-	0.17	0.39	0.52	0.45	0.55	0.32
146 23.89	1-金刚烷甲酮	1660-04-4	-	-	-	-	-	-	0.07	0.12
147 24.12	邻三氟甲基苯甲醛	447-61-0	-	-	0.08	-	-	-	0.07	-
148 24.27	6-甲氧基-2-甲基喹啉	1078-28-0	-	-	-	-	0.17	-	0.25	1.03
149 24.41	4-(甲基-甲酰氨基)苯甲醛	79213-80-2	-	-	-	-	0.20	-	0.17	-
150 24.89	二糠基硫醚	13678-67-6	-	-	-	-	0.06	-	0.09	0.14
151 25.20	2-正丁基呋喃	4466-24-4	-	-	-	-	0.16	0.12	0.18	0.17
152 26.12	2,6-二叔丁基对甲酚	128-37-0	0.93	-	0.17	-	-	-	-	0.13
153 27.16	3-羟基-2-苯基吡啶	3308-2-9	-	-	-	0.16	-	-	0.09	0.23
154 27.71	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	38818-55-2	-	0.37	0.23	-	0.08	-	0.08	-
155 33.47	咖啡因	58-8-2	27.59	0.80	6.34	0.08	1.06	-	1.15	0.24
156 35.05	棕榈酸甲酯	112-39-0	-	-	-	-	0.08	0.17	0.19	0.99
157 35.72	棕榈酸	057-10-3	35.71	2.98	0.94	0.28	0.53	0.09	1.42	0.09
158 38.24	亚油酸甲酯	112-63-0	-	-	-	-	-	-	0.09	0.20
159 38.36	反式油酸甲酯	2462-84-2	-	-	-	-	-	-	-	0.08
160 38.92	亚油酸	60-33-3	4.62	-	0.16	-	-	-	-	-

注: -表示未检出。

在研究中,确定了160种挥发性化合物。采用了面积归一化法对成分的相对含量进行计算。烘烤2 min的咖啡中含量最大的是棕榈酸(35.71%);烘烤4 min,咖啡挥发性成分中含量最大的是2-甲基吡啶(11.81%);烘烤6 min,8 min,10 min,12 min,14 min咖啡挥发性成分中含量最大的是糠醇,含量分别为17.88%、16.44%、28.76%、18.86%、22.64%;烘烤15 min,咖啡挥发性成分中含量最大的是苯酚(7.02%)。

从试验数据可以看出,咖啡中的挥发性成分在烘焙过程中有4种不同的变化情况:1、有的成分只在浅烘焙度的咖啡中存在。如:苯类:乙苯、1,4-二甲苯、

间二甲苯、萘只在烘焙的前6 min检测出来,烘焙至8 min后都没有检测出,而且含量变化趋势很明显,随着烘焙时间的增长,含量都明显的减少;醇类如苯乙醇也只在6 min前检出,含量也是减少,2 min的1.62%,4 min的0.9%,6 min的0.63%。还有一些多取代基的吡啶类化合物只在浅烘焙度的咖啡中存在,如:2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,5-二乙基-2-甲基吡啶都在烘焙时间为4、6 min时检测到,然后随着反应的进行转变为其他的化合物。还有一些醛酮类化合物只存在浅烘焙度的咖啡中,如:1-(5-甲基-2-吡啶基)-1-乙酮、反式-2-壬醛、2-苯基-2-丁烯醛。这

些化合物应该是合成或分解成其他的化合物。2、有的挥发性成分随着烘焙程度加深，含量增大。如：吡啶类的3-乙基吡啶，吡咯类的2-乙酰吡咯、2-乙酰基-1-甲基吡咯，愈创木酚等化合物随着烘焙时间的增加，百分含量也在增加。3、有的挥发性化合物随着烘焙程度加深，含量增大，随着烘焙程度的进一步加深，含量又减小。如：酮类2-甲基四氢呋喃-3-酮、乙基环戊烯醇酮、3,4-二羟基苯乙酮；如：糠醛、糠醇、2-乙酰呋喃、5-甲基呋喃醛、乙酸糠酯等随着烘焙程度的加深，梅拉德反应和焦糖化反应的进行，含量开始先增大，到一定程度后，含量又减小。4、有的挥发性成分随着烘焙的进行，含量变小。如：吡嗪类：2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、苯乙烯、N-甲基-2-吡咯甲醛、苯乙醛、4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚等，这些化合物在烘焙的初期，含量就达到最大值，随着烘焙的进行，含量变小。这可能是在梅拉德反应和焦糖化反应

过程中，最早形成的挥发性化合物，随着反应的进行，这些化合物又合成或分解成其他的化合物。

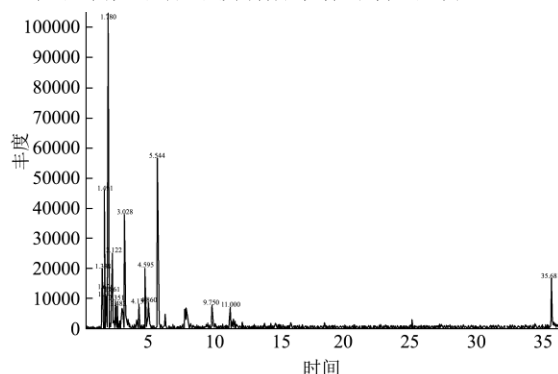


图2 顶空进样法分析的云南小粒咖啡香气成分总离子流图(以烘焙时间10分钟的咖啡为例)

Fig.2 Total ion current chromatogram of arabica coffee from Yunnan by headspace injection method (coffee baked for 10 min is shown as an example)

表2 不同烘焙时间顶空进样分析的云南小粒咖啡挥发性成分表(%)

Table 2 Volatile components in Yunnan arabica coffee baked for different amounts of time with headspace injection

序号	保留时间	中文名称	CAS号	2	4	6	8	10	12	14	15
1	1.34	未知		6.76	25.32	23.35	27.99	9.01	7.44	6.25	7.08
2	1.489	未知		-	-	-	-	12.54	11.9	8.55	6.29
3	1.684	未知		3.65	43.74	14.07	-	-	-	-	-
4	1.781	2-甲基呋喃	534-22-5	-	-	-	-	27.62	32.73	33.61	37.93
5	2.124	2-甲基丁醛	96-17-3	-	-	-	-	5.94	5.24	3.87	-
6	3.029	吡啶	110-86-1	4.19	-	-	-	16.21	22.02	31.5	48.7
7	4.596	2-甲基吡嗪	109-08-0	9.84	-	-	-	6.57	7.25	5.73	-
8	4.848	糠醛	1998-1-1	9.76	-	-	-	-	-	-	-
9	5.575	糠醇	98-00-0	3.59	-	-	23.75	18.51	13.42	7.04	-
10	7.64	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	3.81	-	-	-	-	-	-	-
11	12.933	苯乙醛	122-78-1	11.49	-	-	-	-	-	-	-
12	22.981	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	7786-61-0	2.68	-	-	-	-	-	-	-
13	25.035	冰片烯	464-17-5	-	-	23.66	-	-	-	-	-
14	30.757	棕榈酸	1957-10-3	34.55	-	-	-	-	-	-	-
15	35.678	咖啡因	1958-8-2	9.68	30.93	38.91	48.25	3.6	-	-	-

注：-表示未检出。

对烘焙后的咖啡豆进行顶空进样，分析检出的成分较少，以方法1的结果相差较大。特别是烘焙时间较长的咖啡豆，分析的成分较少，绝大部分咖啡在烘焙过程中的特征香气成分都没有检测到。该方法不能较全面的反映咖啡在烘焙过程中香气成分的变化。

用 spss 软件对表1的数据进行聚类分析，得到聚类分析树状图3。

以8个样品的160种挥发性成分含量为指标，采用平方欧氏距离为度量标准，以组间连接法为组群合并准

则，用 SPSS19.0 对不同的烘焙时间的咖啡进行聚类分析，将阈值设为5时，从图3中可以看出样品聚为了4类，烘焙时间为2 min 为1类，烘焙时间为4、6 min 为1类，烘焙时间为8、10、12、14 min 为1类，烘焙时间为15 min 为1类。这说明，通过咖啡香气成分的聚类分析，可以反映出咖啡的烘焙程度。

3 结论

3.1 咖啡生豆没有香气，只有经过烘焙，经过加热，

使咖啡中的氨基酸和还原糖进行梅拉德反应以及焦糖化反应,才能产生出咖啡的特征香气。咖啡的主要挥发性成分是吡嗪类化合物、呋喃类化合物、吡咯类化合物、吡喃类化合物、吡啶类化合物,还有大量的醛类、酮类、酚类、酯类、醇类化合物,这些复杂的化合物组成了云南小粒咖啡特殊的香气风味。

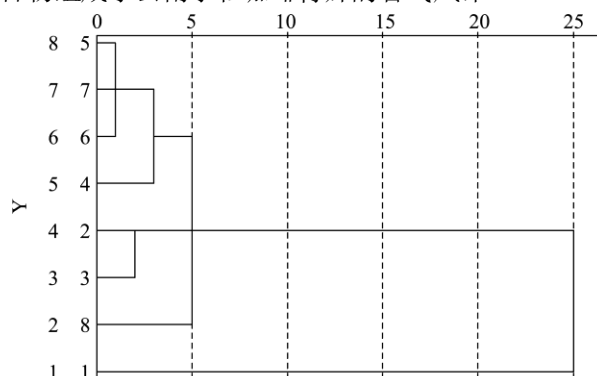


图3 咖啡不同烘焙度聚类分析树状图

Fig.3 Tree diagram of cluster analysis of coffee with different degrees of baking

3.2 在试验中,固定了烘焙温度,对烘焙时间不同的咖啡挥发性成分进行分析,就是对不同烘焙度的咖啡挥发性成分进行分析,研究不同烘焙度咖啡挥发性成分的差别,即烘焙进行中咖啡梅拉德反应以及焦糖化反应程度的差别。在试验中,3 min,咖啡豆开始变色;6 min,一爆开始;9 min,二爆开始,15 min 已经是烘焙的极限。这说明了3 min 左右梅拉德反应和焦糖化反应开始,这和试验数据一致,2 min 挥发性成分很少,到4 min 时,增多。6min 一爆开始,是剧烈反应的标志,6 min 后咖啡的主体挥发性成分已经产生,随着烘焙时间的延长,成分的种类和含量都有了区别。可以用咖啡的香气成分变化来指导咖啡的烘焙过程。

3.3 糠醇是咖啡在烘焙过程中含量最大的挥发性成分,具有甜气、面包烘烤气和焦糖气。含氮的一些杂环化合物如:吡啶类、吡咯类、吡嗪类等是咖啡烘烤的特征香气成分。吡嗪类具有烘烤味,坚果味,谷味,胡桃夹味,或吐司味的,吡嗪类有很低的气味阈值,因此对咖啡的香味有显著意义。另外,吡啶类、吡咯类也是咖啡的甜味,焦糖味,和蘑菇味的主要来源。吡啶类、吡咯类化合物随着烘焙程度的加深,含量增多。吡嗪类是咖啡烘焙过程中种类以及含量较多的一类物质,变化情况复杂。绿原酸的降解产物如:酚类随着烘焙程度的加深,含量增加。

3.4 用咖啡挥发性成分进行聚类分析,可以把不同烘焙时间的咖啡分为4类。2 min 这类明显烘焙程度不够,4 min-6 min 这类反应开始,8 min-10 min-12 min-14 min 这类是烘焙的正常阶段,15 min 这类属于烘焙过

度。通过对咖啡挥发性成分的聚类分析,可以对咖啡的烘焙程度进行判断。

参考文献

- [1] 李文伟.云南咖啡产业发展现状及产业提升对策[J].热带农业科技,2009,32(4):19-22
LI Wen-wei. Current situation of coffee industry and its promotion in Yunnan [J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2009, 32(4): 19-22
- [2] 周艳飞,陈治华.运转产业链加快云南咖啡产业发展[J].中国热带农业,2010,5:27-30
ZHOU Yan-fei, CHEN Zhi-hua. Operation of industry chain to speed up Yunnan coffee industry development [J]. China Tropical Agriculture, 2010, 5: 27-30
- [3] Pawel Pohl, Ewelina Stelmach, Mma Welna, et al. Determination of the elemental composition of coffee using instrumental methods [J]. Food Anal. Methods, 2012, 6: 9467-9468
- [4] 周斌,任洪涛,夏凯国,等.云南小粒咖啡的香气成分分析[J].现代食品科技,2013,29(1):186-188
ZHOU Bin, REN Hong-tao, XIA Kai-guo, et al. Analysis of the aromatic constituents of coffee arabica in Yunnan province [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(1): 186-188
- [5] 周斌,任洪涛,秦太峰.两种前处理方法在云南小粒咖啡香气成分分析中的对比[J].现代食品科技,2013,29(7):1716-1720
ZHOU Bin, REN Hong-tao, QIN Tai-feng. Effect of two extraction methods on aromatic constituents of coffee arabica in Yunnan province [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(7): 1716-1720
- [6] 吴桂苹,胡荣锁,卢少芳,等.电子鼻在咖啡产品品质检测中的应用研究[J].香料香精化妆品,2011,10(5):7-9
WU Gui-ping, HU Rong-suo, LU Shao-fang, et al. Quality detection for coffee products based on electronic nose [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2011, 10(5): 7-9
- [7] 吴传宇.云南咖啡豆烘焙温度曲线试验研究[J].集美大学学报(自然科学版),2013,18(5):342-345
WU Chuan-yu. Study on roasting temperature curve of Yunnan coffee [J]. Journal of Jimei University (Natural Science), 2013, 18(5): 342-345
- [8] 蔡瑞玲,韩英素,赵晋府,等.焙炒条件对咖啡风味影响的研究[J].饮料工业,2003,6(6):32-37
CAI Rui-lin, HAN Ying-su, ZHAO Jin-fu, et al. Study on effect of roasting conditions on coffee flavor [J]. Beverage Industry, 2003, 6(6): 32-37

- [9] Dorfner R, Ferge T, Ketrup A, et al. Real-time monitoring of 4-vinylguaiacol, guaiacol, and phenol during coffee roasting by resonant laser ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Agric. Food Chem.*, 2003, 51: 5768-5773
- [10] Schramm E, Kürten A, Hölzer J, et al. Trace detection of organic compounds in complex sample matrixes by single photon ionization ion trap mass spectrometry: real-time detection of security-relevant compounds and online analysis of the coffee-roasting process [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81: 4456-4467
- [11] Alonso-Salces RM, Guillou C, Berrueta LA. Liquid chromatography coupled with ultraviolet absorbance detection, electrospray ionization, collision-induced dissociation and tandem mass spectrometry on a triple quadrupole for the on-line characterization of polyphenols and methylxanthines in green coffee beans [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2009, 23: 363-383
- [12] Wei F, Furihata K, Hu F, et al. Tanokura M. Roasting process of coffee beans as studied by nuclear magnetic resonance: timecourse of changes in composition [J]. *Agric. Food Chem.*, 2011, 59: 9065-9073
- [13] Baggenstoss J, Poisson L, Kaegi R, et al. Coffee roasting and aroma formation: application of different time-temperature conditions [J]. *Agric. Food Chem.*, 2008, 56: 5836-5846
- [14] Frauendorfer F, Schieberle P. Changes in key aroma compounds of criollo cocoa beans during roasting [J]. *Agric. Food Chem.*, 2008, 56: 10244-10251