

# 兴隆咖啡烘焙过程中香气物质的变化规律

王莹<sup>1,2</sup>, 董文江<sup>2,3,4</sup>, 付红岩<sup>1</sup>, 初众<sup>2,3,4</sup>, 胡荣锁<sup>2,3,4</sup>, 宗迎<sup>2,3,4</sup>

(1. 黑龙江东方学院食品与环境工程学部, 黑龙江哈尔滨 150086) (2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533) (3. 海南省热带香料饮料作物工程技术研究中心, 海南万宁 571533) (4. 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南万宁 571533)

**摘要:** 本文利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (HS-SPME/GC-MS) 结合电子鼻对海南兴隆地区咖啡豆不同烘焙度分别为极浅度 (JQ)、浅度 (Q)、浅中度 (QZ)、中度 (Z)、中深度 (ZS)、深度 (S)、极深度 (JS) 和法式重度 (FZ) 的挥发性成分进行分析。结果表明: JQ 到 FZ 分别检出 61、68、72、72、72、68、70、70 种, 在 JQ、Q 和 QZ 时, 挥发性物质主要为吡嗪类和酸类, 呈现坚果味和酸味; 在 Z 及 ZS 时, 呋喃类、吡咯类和酮类等起主要作用, 为焦糖味和烧焦味; 而 S、JS 和 FZ 时, 主要是酚类和吡啶类贡献烟熏味和愉悦的丁香味。电子鼻可分析不同烘焙度咖啡的香气差异, 除 LY2/gCT 和 LY2/AA 外, 其他 4 个传感器对 8 种不同烘焙度咖啡样品的响应值均有明显差异性。本研究明晰了海南兴隆地区咖啡豆烘焙过程中香气成分的变化规律, 为兴隆咖啡的烘焙工艺改进提供理论支撑。

**关键词:** 兴隆咖啡; 烘焙度; 挥发性成分; 电子鼻

文章编号: 1673-9078(2018)04-232-241

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.035

## Changes of Aroma Substances during the Roasting Process of Xinglong Coffee

WANG Ying<sup>1,2</sup>, DONG Wen-jiang<sup>2,3,4</sup>, FU Hong-yan<sup>1</sup>, CHU Zhong<sup>2,3,4</sup>, HU Rong-suo<sup>2,3,4</sup>, ZONG Ying<sup>2,3,4</sup>

(1. Heilongjiang East College Institute of Food Engineering, Harbin 150086, China)(2. Spice and Beverage Research Institute, CATAS, Wanning 571533, China)(3. Hainan Provincial Engineering Research Center of Tropical Spice and Beverage Crops, Wanning 571533, China)(4. National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning 571533, China)

**Abstract:** The volatile components of different roasting degrees (JQ, Q, QZ, Z, ZS, S, JS, FZ) of coffee beans from Xinglong, Hainan province were analyzed in this study by headspace-solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) combined with electronic nose. The results showed that 61, 68, 72, 72, 72, 68, 70 and 70 compounds were identified from JQ, Q, QZ, Z, ZS, S, JS and FZ samples, respectively. The main volatile components were pyrazines and acids in JQ, Q and QZ samples, which exhibited the nutty and sour flavor. The Z and ZS samples were mainly composed of furans, pyrroles and ketones, which had the caramel and burning flavor. And the S, JS and FZ samples were mainly composed of phenols and pyridines that were contributing to the smoky flavor and the pleasant flavor of clove. The electronic nose could be used to analyze the aroma of coffee with different roasting degrees, and the response of other 4 sensors to 8 different roasting coffee samples was significantly different except for the LY2/gCT and LY2/AA. This study clearly manifested the changing rules of aroma components of coffee beans from Xinglong, Hainan province, and provided theoretical support for the improvement of roasting technology of Xinglong coffee.

**Key words:** Xinglong coffee; roasting degrees; volatile compounds; electronic nose

收稿日期: 2017-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31501404); 中国热带农业科学院院本级基本科研业务费专项资金 (1630142017005)

作者简介: 王莹 (1994-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品质量与安全

通讯作者: 董文江 (1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品化学、化学计量学; 付红岩 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全

咖啡 (*coffea.spp.*) 是茜草科 (*Rubiaceae*)、咖啡属 (*coffea*) 常绿灌木或小乔木<sup>[1]</sup>, 和茶、可可并称为世界三大饮料。咖啡主要分为阿拉比卡和罗布斯塔两大品系, 原产于非洲埃塞俄比亚<sup>[2]</sup>, 我国主要分布在海南和云南地区<sup>[3]</sup>, 海南兴隆地区主要生产罗布斯塔咖啡豆, 兴隆咖啡是海南省最受欢迎的品牌, 这里的咖啡浓而不苦, 香而不烈, 并且带有果香味<sup>[4]</sup>。生咖啡豆本没有香气, 与烘焙豆相比缺少颜色和风味特性<sup>[5]</sup>, 而其化学组分由于烘焙发生一系列反应, 如美拉德和焦糖化反应等<sup>[6]</sup>才能形成咖啡特有的风味。咖啡的烘焙过程大致可分为三个阶段: (1) 吸热干燥阶段; (2) 真正的烘焙阶段; (3) 快速冷却阶段<sup>[7]</sup>。

近年来, 国内外对于咖啡香气物质已有大量报道, 董文江等<sup>[8]</sup>采用紫外可见光谱指纹图谱结合多元数据分析建立一种可快速鉴别不同焙炒度咖啡的方法, 识别率和预报率均为 100%; Luca 等<sup>[9]</sup>通过高效液相色谱-二极管阵列检测器、近红外光谱法 (NIRS) 和化学计量学表征不同烘焙条件对不同地理起源咖啡的影响, 证明了种类和烘焙时间对指纹具有显著影响, 并且仅在 NIRS 光谱下, 它们的相互作用也是显著的; Kucera 等<sup>[10]</sup>通过超高效液相色谱/串联质谱法分析 (浅、中、中深和深度) 不同烘焙度的浓缩咖啡, 使用多元统计分析获得的原始数据, 评估每个烘焙度之间的差异, 四个烘焙度都在适当的积分图中; 于淼等<sup>[11]</sup>利用 HS-SPME/GC-MS 结合电子鼻对不同烘焙度 (浅、中、深度) 下的咖啡挥发性化合物进行检测, 随着烘焙程度加深, 咖啡中吡咯类、吡啶类、含硫化合物等挥发性化合物种类和相对含量逐渐增加, 吡嗪类和酸类逐渐减少, 呋喃类和酮类先增加后减少, 进而改变咖啡的特征性香气; 上述研究仅对三种烘焙度咖啡豆样品中香气物质进行研究, 对于咖啡豆烘焙过程中香气物质的动态变化规律未见报道, 烘焙过程中水分含量和温度的动态变化规律也未见报道; 此外, 兴隆咖啡为国家地理标志保护产品, 受外界气候和地理环境的影响较大, 特定产区咖啡豆的香气物质组成方式不同, 系统揭示烘焙过程中香气物质的变化规律及不同烘焙度样品间香气的差异, 这些都是本研究需要解决的问题。

本文通过研究不同烘焙度 (极浅、浅、浅中、中、中深、深、极深和法式重度) 对咖啡豆烘焙过程中温度、水分、失重以及挥发性物质的影响, 利用电子鼻技术结合 PCA 区分不同烘焙度样品, 明晰兴隆地区咖啡豆烘焙过程中香气物质的动态变化规律, 绘制切实可行的动态烘焙曲线, 为兴隆咖啡的烘焙工艺改进及产品风味品质提升提供理论支撑。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料和仪器

#### 1.1.1 实验材料

咖啡鲜果采摘于中国热带农业科学院香料饮料研究所咖啡试验基地, 选择采摘新鲜, 红色, 无病虫害的咖啡鲜果, 采用热风恒温干燥 ( $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 至水分含量为 10% 左右, 机械脱壳得到生咖啡豆, 贮存于通风、干燥、避光的环境中保存用于下一步分析。实验用水全部为超纯水。

#### 1.1.2 实验仪器

Agilent 7890A-5975C 气质联用仪, 美国安捷伦科技公司; AL204 电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; MB45 快速水分测定仪, 瑞士奥豪斯仪器公司; Alpha M.O.S 电子鼻分析系统, 法国 Alpha M.O.S 公司; PRE 1 Z 型咖啡豆烘焙机, 德国 Probat 仪器公司; VTA-6S3 型咖啡豆研磨机, 德国 MAHLKONIG 仪器公司; Xrite-SP62 型色差分析仪, 美国 Xrite 测色公司; Master-s-plus UVF 型全自动超纯水系统, 上海和泰仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 烘焙样品的制备

使用 Probat 烘焙机制备样品, 准确称量 100.00 g 生咖啡豆倒入烘焙机中, 初入温度:  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保持恒定火力: 6.5, 样品分为由浅至深 8 个不同的烘焙度: 极浅度烘焙时间为 7.5 min、浅度烘焙时间为 8 min、浅中度的烘焙时间是 8.5 min、中度的烘焙时间为 9.5 min、中深度烘焙时间为 10.5 min、深度烘焙时间为 11.5 min、极深度烘焙时间为 12.5 min、法式重度烘焙时间是 13.5 min, 每个烘焙度平行制备 3 个样品, 密闭在阴凉通风处保存, 将烘焙好的咖啡豆粉碎, 粉筛过 40 目筛, 盛放于咖啡包装袋中, 封口备用。

#### 1.2.2 理化指标检测

豆温: 观察 Probat 烘焙机上的显示温度。

失重: 分别测定 100.00 g 生咖啡豆在烘焙前和烘焙后的重量, 计算其差值, 即为咖啡焙炒的失重。平行测定 3 次, 取平均值 $\pm$ 标准偏差。

水分含量 (%): 准确称量咖啡 2.00 g 粉末样品放置于水分快速测定仪中测定, 读数, 平行测定 3 次, 计算其平均值 $\pm$ 标准偏差即为水分含量的百分比。

#### 1.2.3 HS-SPME/GC-MS 分析

参照张丰等<sup>[12]</sup>的方法并略有改动, 采用  $75\text{ }\mu\text{m}$  CAR/PDMS 萃取头, 将萃取头于  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度下, 老

化 60 min, 然后称取 1.0 g 咖啡粉末样品于 15 mL 采样瓶中, 加盖密封, 置 60 °C 集成式水浴恒温磁力搅拌器中, 平衡时间为 20 min, 将已活化好的 SPME 萃取头插入样品瓶, 推下纤维头, 顶空吸附 30 min 后, 插入气相色谱进样口解吸 5 min。

GC-MS: DB-WAX 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm): 程序升温条件: 起始温度为 35 °C, 保持 10 min, 以 5 °C/min 升至 172 °C, 之后以 15 °C/min 升至 200 °C, 保持 5 min; 载气为氦气, 流速为 1.0 mL/min, 不分流进样, 时间为 3 min。检测器温度 (EI) 230 °C, 进样口温度 250 °C。

质谱条件: 接口温度为 250 °C, 离子源温度为 230 °C, 四级杆温度: 150 °C, 电子能量为 70 eV, 扫描范围  $m/z$  为 30~350。

### 1.2.4 电子鼻分析

电子鼻技术是分析和识别复杂挥发性物质的一项新型仿生检测技术, 它克服了传统色谱指纹分析方法的局限性, 对于获取样品的气味信息敏感, 挥发性化合物的轻微变化可能导致传感器响应的差异。因此, 许多应用已经开发用于广泛的分析领域, 如食品, 饮料, 化妆品, 医药和农业<sup>[13]</sup>。电子鼻也可以用来区分产品的地理来源或品种, 具有良好的记录, 如咖啡、茶、葡萄酒、鱼肉和肉类<sup>[14]</sup>。参照 Dong et al<sup>[15]</sup>的方法并略有改动。准确 0.5 g 咖啡粉于 10 mL 顶空小瓶中, 样品于 60 °C 下以 300 r/min 搅拌 20 min, 将顶部空间气体以 150 mL/min 的恒定速率泵入传感器室中, 并且将进样器温度保持在 70 °C 以确保气体完全解吸。进样体积为 300 μL。

### 1.3 数据分析

所有程序均在 Matlab R2010a 平台上运行, 电子感官数据通过 Alpha M.O.S 软件导出至 txt 格式文件, 再输入至 Matlab R2010a 软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烘焙过程中咖啡豆温度分析

每次烘焙实验的温度均被记录, 如图 1 所示为咖啡豆烘焙过程中温度变化曲线。在入锅温度为 200 °C、火力为 6.5、风门为 2、不同烘焙时间的条件下, 将生咖啡豆倒入滚筒式烘焙机, 8 种不同烘焙度咖啡豆开始时温度迅速下降, 这是由于蒸发水份并引起化学反应 (吸热阶段), 这一阶段大概持续 2 min, 最低温度降至 165 °C, 此时下降平均速率为 17.5 °C/min; 干燥阶段结束后, 风味和颜色开始逐渐变化, 温度快速回

升, 而此刻的升温平均速率约为 3.8 °C/min, 咖啡豆的颜色由绿变黄, 青草味消失, 咖啡豆发生美拉德反应和 Strecker 降解反应, 这些反应使咖啡豆的颜色发生了显著的变化, 最后阶段, 化学反应的能量平衡变为自动催化 (放热), 豆子最终开始释放热量, 升温缓慢, 平均速率为 2.1 °C/min。

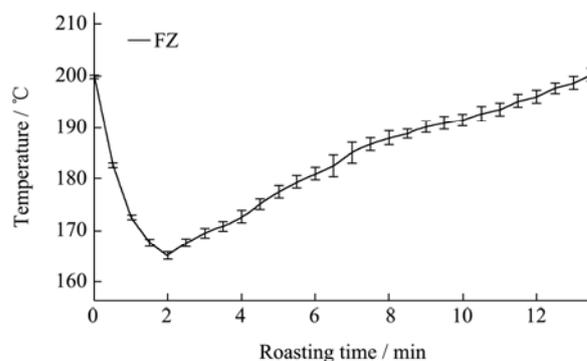


图 1 烘焙过程中咖啡豆温度变化曲线图

Fig.1 Temperature changes of coffee beans during roasting process

### 2.2 烘焙过程中咖啡豆失重、水分分析

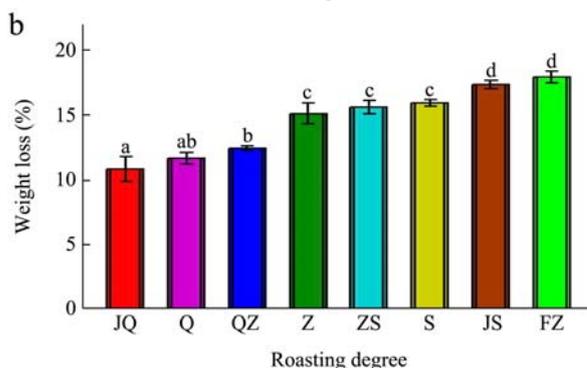
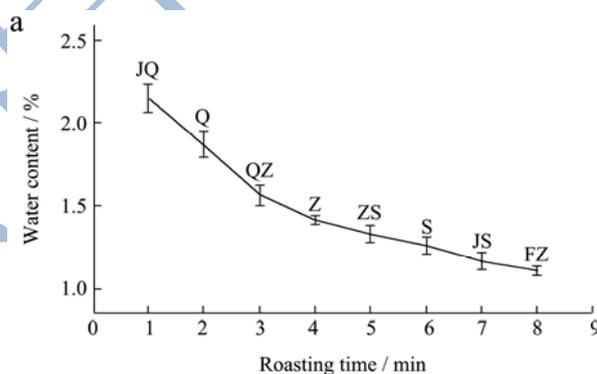


图 2 不同烘焙度咖啡豆的水分和失重变化图

Fig.2 Changes of water content and weight loss of coffee beans with different roasting degrees

注: a: 水分含量; b: 失重。

如图 2a 所示为咖啡豆烘焙过程中水分含量变化图, 在烘焙阶段, 生咖啡豆的含水量在烘焙过程中从 8~12%降低到 1~3%<sup>[16]</sup>。由于 8 种烘焙度咖啡样品的

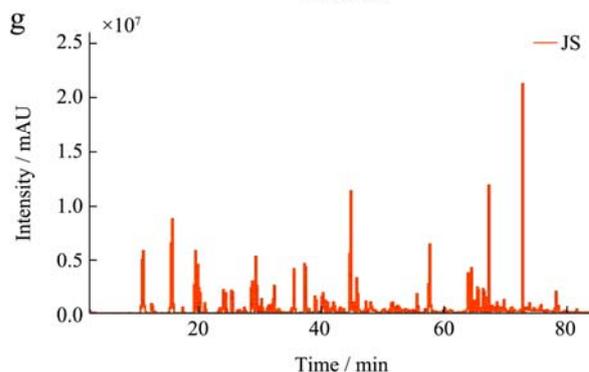
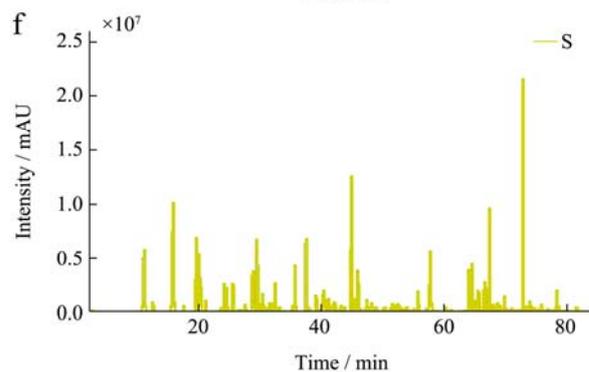
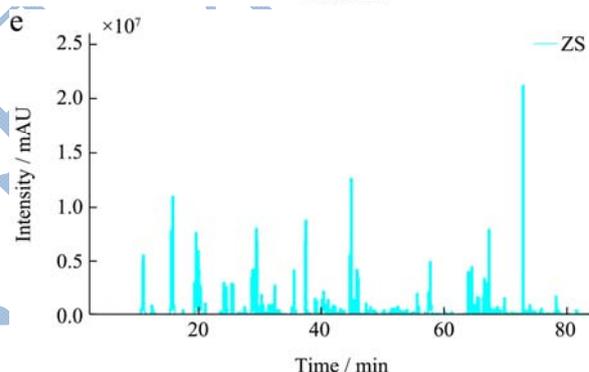
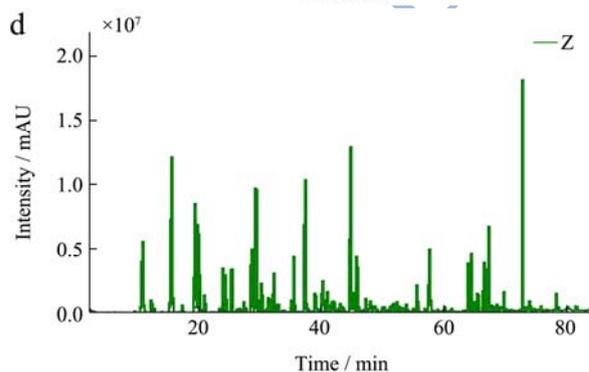
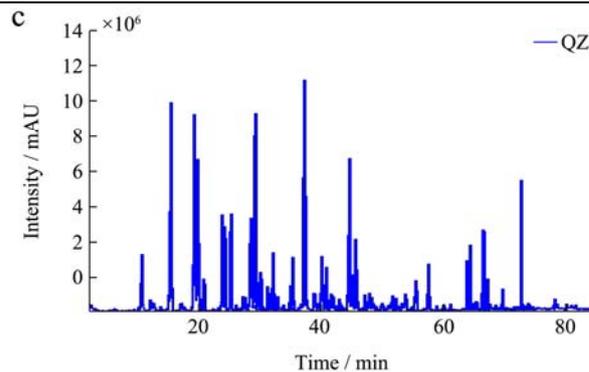
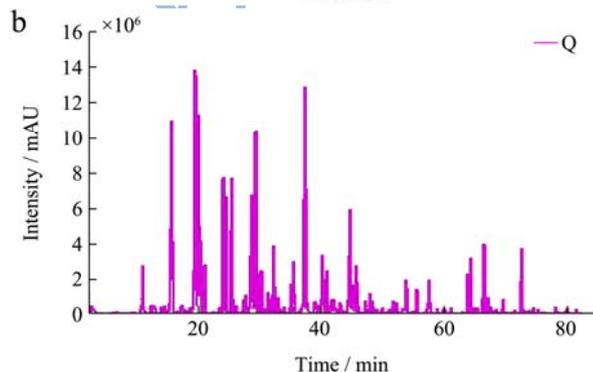
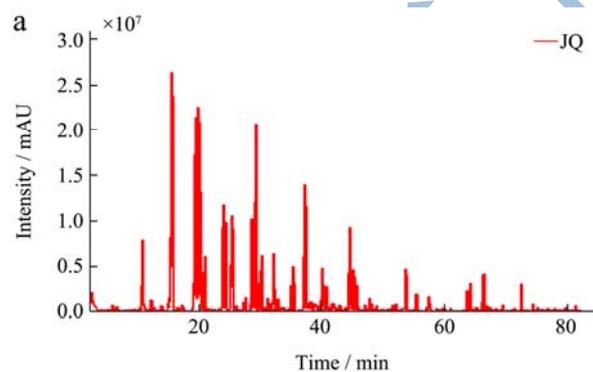
烘焙时间不同,随着时间的不断延长,水分含量逐渐减小,起始是由于水分的蒸发,后期则发生一系列化学反应,如美拉德反应和焦糖化反应,范围为:  $1.11 \pm 0.03\% \sim 2.14 \pm 0.08\%$ 。

如图 2b 所示,随着烘焙度的不断增加,咖啡豆的质量逐渐减少,失重范围为  $10.8 \pm 0.95\% \sim 17.9 \pm 0.46\%$ ,这种烘焙损失包括水蒸发,有机物质转化为气体和挥发物,物理损失,咖啡豆烘焙初始阶段失重是由于脱水,后期则是碳水化合物的热降解反应所造成的<sup>[17]</sup>。烘焙过程可分为干燥,风味和颜色发展以及冷却三个阶段。

### 2.3 烘焙过程中咖啡豆挥发性成分分析

固相微萃取与质谱联用可用作食品中进行鉴别<sup>[18,19]</sup>,通过 HS-SPME/GC-MS 对 8 种不同烘焙度咖啡挥发性物质进行鉴别分析,与 NIST14 标准谱库对照,结合相关文献报道,共检测出 91 种挥发性物质,不同烘焙度咖啡豆的 GC-MS 总离子流色谱图见图 3a-h,分别为极浅度、浅度、浅中度、中度、中深度、深度、极深度和法式重度烘焙豆样品,峰强度上的差异性较大。

咖啡豆中挥发性化合物定性及定量分析如表 1 所示,共检测出 91 种挥发性物质,其中极浅度 61 种、浅度 68 种、浅中度 72 种、中度 72 种、中深度 72 种、深度 68 种、极深度 70 种、法式重度 70 种,主要为酸类、呋喃类、吡嗪类和吡啶类等几类化合物,呋喃和吡嗪类含量相对较高。



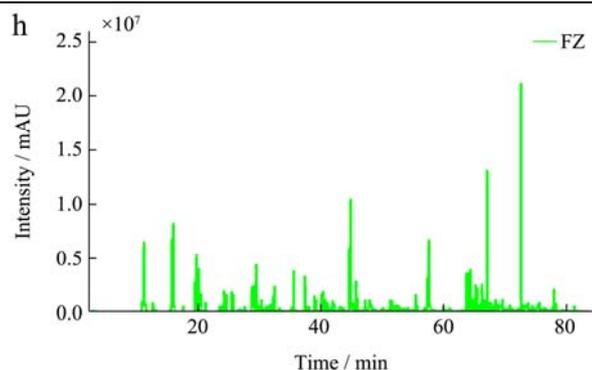


图3 不同烘焙度咖啡豆的GC-MS总离子流色谱图

Fig.3 GC-MS total ion chromatograms of coffee beans with different roasting degrees

吡嗪通常具有坚果、泥土、烘烤和绿色香气，吡啶具有鱼腥味，主要来自美拉德氨基酸和糖的反应，在烘焙过程中，碳水化合物的反应，脂质的热氧化，形成了焦糖味和甜味的呋喃<sup>[20]</sup>，主要为糠醇，8种不同烘焙度的含量排序为：JS>S>ZS>FZ>Z>QZ>Q>JQ，说明这两类是对咖啡香气贡献较大的挥发性化合物，吡嗪类物质含量仅次于呋喃类，其中对咖啡香气贡献较大的是2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪，含量排序为：JQ>Q>QZ>Z>ZS>S>JS>FZ。吡啶类和吡咯类物质主要表现为烟熏味和烧焦味，但是由于这些化合物阈值较高，因而其对咖啡的香气贡献较小<sup>[21]</sup>；极浅度、浅度和浅中度烘焙酸味较重，主

要贡献的挥发性化合物为酸类，而在中度烘焙时不再产生；酚类物质作为咖啡中一类挥发性物质，其中4-乙基-2-甲氧基酚和4-乙基-2-甲氧基苯酚对香气贡献较大，主要表现为愉悦的丁香风味<sup>[22]</sup>，其含量的大小顺序为：FZ>JS>S>ZS>Z>QZ>Q>JQ。

利用峰面积归一化法进行相对定量分析，结果显示8种不同烘焙度咖啡豆中相对含量较高的挥发性化合物分别是吡啶、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、糠醛、5-甲基呋喃醛，但是随着烘焙度的增加，吡啶的相对含量逐渐增加，甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、三甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、糠醛、5-甲基呋喃醛的相对含量逐渐减少；如3-戊烯-2-酮等，在极浅度、浅度、浅中度烘焙时并未检出，而在中度时产生，这也许是咖啡的特征香气成分；如3-甲基-2-环戊烯-1-酮、2-甲基呋喃等化合物在深度烘焙时才产生，这些可能是咖啡在较高温烘焙下产生的特征香气成分。不同的烘焙度咖啡豆含有自身的挥发性物质，这导致不同的烘焙度有不同的特征香气。在极浅、浅度和浅中度烘焙时，吡嗪类和酸类为主要的挥发性物质，在中度及中深度烘焙时，呋喃类、吡咯类、酮类等起主要作用，而在深度、极深度和法式重度烘焙时，主要是酚类和吡啶类等起作用。

表1 不同烘焙度咖啡豆中挥发性成分定性分析表

Table 1 Qualitative analysis of volatile compounds of coffee beans with different roasting degrees

序号	保留时间/min	化合物中文	相对含量/%							
			JQ	Q	QZ	Z	ZS	S	JS	FZ
1	2.494	2-甲基呋喃	0.7	0.8	0.1	0.13	0.15	-	-	0.16
2	8.660	1-甲基-1H-吡咯	-	0.08	0.06	0.07	0.04	0.10	0.1	0.09
3	8.163	3-戊烯-2-酮	-	-	-	0.07	0.03	-	-	-
4	10.758	吡啶	2.64	2.22	2.34	2.66	3.31	3.82	4.63	4.87
5	12.218	吡嗪	0.38	0.45	0.36	0.53	0.60	0.63	0.69	-
6	12.698	十二烷	-	0.57	0.26	0.28	0.26	0.24	0.19	0.18
7	12.843	4-甲基吡啶	0.23	-	-	-	-	-	-	-
8	13.905	2-戊基呋喃	0.34	0.27	0.17	0.16	0.12	0.14	0.05	-
9	14.029	2-甲氧基呋喃	-	-	-	-	-	-	-	0.15
10	15.519	甲基吡嗪	8.28	6.09	7.91	7.11	6.20	6.09	5.88	5.34
11	19.365	2,5-二甲基吡嗪	9.22	9.48	6.1	5.1	4.20	3.91	3.51	3.15
12	19.81	2,6-二甲基吡嗪	7.08	7.02	4.34	3.43	2.99	2.83	2.52	2.23
13	20.092	乙基吡嗪	2.49	2.34	1.78	1.40	1.18	1.14	1.14	1.04
14	20.923	2,3-二甲基吡嗪	1.43	1.28	0.82	0.78	0.67	0.64	0.63	0.57
15	21.964	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06	0.07	0.08	0.08

转下页

接上页

16	23.33	3-乙基吡啶	0.15	0.15	0.15	0.24	0.27	0.31	0.36	0.39
17	23.933	2-乙基-6-甲基吡嗪	4.07	3.69	2.43	1.86	1.53	1.41	1.27	1.14
18	24.323	2-乙基-5-甲基吡嗪	2.94	2.70	1.97	1.49	1.23	1.12	0.99	0.87
19	25.334	三甲基吡嗪	4.55	4.06	2.55	2.02	1.69	1.51	1.35	1.2
20	26.160	2-(正丙基)-吡嗪	0.22	0.22	0.2	0.22	0.19	0.20	0.2	0.19
21	26.631	十四烷	-	0.06	0.10	0.16	0.22	0.19	0.19	0.21
22	27.295	乙烯吡嗪	0.36	0.35	0.38	0.44	0.41	0.39	0.34	0.31
23	27.603	2,6-二乙基吡嗪	0.56	0.45	0.32	0.27	0.22	0.20	0.2	0.19
24	28.596	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	4.24	4.19	3.61	2.61	2.27	2.10	2.09	1.79
25	29.29	糠醛	6.38	7.52	4.18	4.81	3.93	3.29	2.69	2.29
26	29.701	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	1.04	4.24	0.97	0.64	0.58	0.52	0.5	-
27	30.686	2-甲基-6-丙基吡嗪	-	-	-	0.16	0.14	0.14	0.13	0.13
28	30.690	2-甲基-5-丙基吡嗪	-	-	-	0.16	0.15	0.14	0.13	0.13
29	30.814	四甲基吡嗪	0.21	0.18	0.21	-	-	-	-	-
30	31.037	糠基甲基硫醚	0.06	0.06	0.08	0.17	0.19	0.24	0.28	0.29
31	31.307	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	0.45	0.43	0.74	0.55	0.50	0.44	0.37	0.31
32	31.761	2-乙烯基-5-甲基吡嗪	0.39	0.37	0.87	0.63	0.63	0.59	0.54	0.5
33	32.223	1-(2-呋喃基)-乙酮	1.96	1.89	1.58	1.80	1.68	1.69	1.58	1.47
34	32.480	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	-	-	-	-	-	-	-	0.15
35	33.238	吡咯	-	-	0.07	0.16	0.15	0.16	0.18	0.19
36	33.889	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	0.28	-	0.24	0.23	0.20	0.22	0.2	0.18
37	34.433	2,3-二甲基-2-环戊烯酮	0.08	0.07	1.75	-	-	0.13	0.14	0.17
38	35.486	2-呋喃基甲醇乙酸酯	1.59	1.75	1.56	1.87	1.81	1.93	1.96	1.81
39	37.340	5-甲基-2-糠醛	6.75	7.52	9.00	6.11	4.68	3.38	2.31	1.67
40	38.967	1-甲基乙烯基吡嗪	-	-	1.18	1.15	1.28	1.28	1.24	1.19
41	39.134	1-(2-吡啶基)-乙酮	0.74	0.33	0.4	-	-	-	-	-
42	40.243	1-甲基-2-甲醛-1H-吡咯	1.52	1.63	1.67	1.84	1.83	0.12	0.11	0.1
43	40.65	5-甲基-6,7-二氢环戊二烯并吡	0.27	0.27	0.34	-	-	-	-	-
44	40.929	乙酰基吡嗪	0.96	0.95	1.03	0.95	0.87	0.76	0.65	0.57
45	41.263	2-乙酰-4-甲基吡啶	-	0.08	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12
46	43.112	1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮	0.25	0.21	0.24	0.33	0.33	0.32	0.29	0.28
47	43.382	2-甲基-6-(1-丙烯基)吡嗪	-	0.08	0.13	0.2	0.25	0.26	0.23	0.22
48	43.583	2-甲基-5-(1-丙烯基)吡嗪	-	0.08	0.11	0.2	0.23	0.23	0.27	0.29
49	44.744	糠醇	1.5	5.15	5.54	5.91	6.35	6.48	6.59	6.02
50	45.767	2-乙酰基-3-甲基吡嗪	1.1	1.03	1.69	1.96	2.08	1.94	1.82	1.68
51	46.641	5-甲基-2-噻吩甲醛	0.11	0.11	0.19	-	-	-	-	-
52	50.811	3-乙酰基噻吩	-	0.14	0.11	0.48	0.51	0.50	0.13	0.17
53	51.505	烟酸甲酯	-	0.13	0.20	0.39	0.45	0.52	0.49	0.65
54	52.331	异巴豆酸	0.32	0.28	0.22	-	-	-	-	-
55	52.631	1-(4-吡啶基)-乙酮	-	0.13	-	0.4	-	-	-	0.52
56	53.723	水杨酸乙酯	-	-	-	-	-	-	0.49	0.45
57	53.839	3,3-二甲基丙烯酸	1.21	0.91	0.67	0.54	0.54	0.48	-	-
58	55.110	大马酮	0.11	0.09	0.19	-	-	-	-	-

转下页

接上页

59	55.611	1-(2-呋喃基甲基)-1H-吡咯	-	-	0.78	0.91	0.91	0.87	0.87	0.84
60	55.671	3-甲基环戊烷-1,2-二酮	0.67	-	-	-	-	-	-	-
61	57.633	愈创木酚	0.51	0.57	1.39	2.08	2.92	3.3	3.56	3.71
62	58.318	3-(2-呋喃基)-2-甲基-2-丙烯醛	-	-	-	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13
63	58.994	苯甲醇	0.13	0.13	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16	0.19
64	60.159	3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	0.12	0.14	0.17	0.24	0.28	0.30	0.33	0.36
65	60.412	4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮	0.02	0.02	0.05	0.1	0.14	0.15	0.17	0.19
66	61.225	苯乙醇	0.17	0.18	0.22	0.29	0.34	0.18	0.18	-
67	61.863	2-苯基巴豆醛	0.04	0.02	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
68	62.771	2-甲硫基苯酚	-	-	-	-	0.05	0.06	0.09	0.12
69	63.203	2-噻吩甲醇	0.09	0.12	0.17	0.15	0.22	-	-	-
70	63.97	麦芽酚	0.7	0.75	1.1	1.61	1.95	1.98	1.9	1.88
71	64.492	2-乙酰基吡咯	0.75	0.82	1.14	1.56	1.76	1.81	1.71	1.71
72	65.520	2,2'-[氧双(亚甲基)]-呋喃	0.19	0.19	0.29	0.52	0.73	0.87	0.99	1.14
73	66.008	4-羟基-3-甲基苯乙酮	-	-	-	0.08	0.11	0.13	0.13	0.14
74	66.355	苯酚	0.19	0.22	0.29	0.52	0.65	0.76	0.89	1.00
75	66.655	2-甲醛-1H-吡咯	0.12	0.95	1.37	1.3	1.27	1.08	0.9	0.76
76	67.138	2-吡咯烷酮	0.14	0.12	0.13	-	-	-	-	-
77	67.340	4-乙基-2-甲氧基酚	-	0.2	0.55	1.81	2.51	3.13	3.85	4.34
78	69.811	1-甲基-2-甲醛-1H-吡咯	0.14	0.21	0.54	0.6	0.49	0.46	0.44	0.45
79	72.401	4-乙基苯酚	-	-	0.02	0.09	0.14	0.19	0.23	0.3
80	72.838	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	0.73	0.68	0.17	3.77	5.17	5.49	5.78	5.81
81	72.851	2-羟基-5-甲基苯乙酮	-	0.68	1.25	3.77	5.17	5.49	5.81	5.78
82	75.801	2-氨基苯酚	-	-	-	-	-	-	0.36	0.45
83	75.809	3-羟基-2-甲基吡啶	-	-	-	0.17	0.32	-	0.36	0.41
84	75.810	2-羟基-3-甲基吡啶	-	-	-	0.12	0.32	0.35	0.36	0.47
85	75.822	2-羟基-5-甲基吡啶	-	-	0.09	0.26	0.32	0.35	0.37	0.47
86	78.096	3-羟基-6-甲基吡啶	-	-	-	0.16	0.22	0.33	0.32	0.44
87	78.387	3-羟基吡啶	0.05	0.08	0.22	0.32	0.49	0.58	0.61	0.67
88	78.760	吡嗪	0.03	0.03	0.06	0.15	0.18	0.21	0.26	0.34
89	79.128	苯甲酸	0.03	0.02	0.03	-	-	-	-	-
90	79.856	3-甲基吡嗪	-	-	-	-	-	0.11	0.11	0.14
91	80.284	5-羟甲基糠醛	0.09	0.07	0.07	0.07	0.08	-	-	-

注：“-”表示低于检测限。

## 2.4 电子鼻分析

电子鼻作为一种电子感官分析方法，它可以获得与样品中挥发性化合物相关的所有信息，而不是检测到的样品中一种或几种化合物的定性和定量结果<sup>[23]</sup>。Severini 等<sup>[24]</sup>采用电子鼻系统研究研磨等级和提取时间对意式咖啡香气物质的影响，表明研磨等级可显著影响意式咖啡的质量，可能是由于过滤杯时颗粒大小分布和水分渗透路径不同所引起。

图 4 为电子鼻六个传感器对不同烘焙度咖啡的特

征响应值对比图，从图中可以看出，8 个烘焙度传感器响应值对比图，从图中可以看出，8 个不同烘焙度的咖啡样品的传感器 PA/2 响应值最大，传感器 LY2/gCT 响应值最小，其他传感器响应值依次：T70/2、T30/1、P30/2、LY2/AA，但是 LY2/AA 的响应值也较小，除 LY2/gCT 和 LY2/AA 外，其他 4 个传感器对 8 种不同烘焙度咖啡样品的响应值均有明显差异性，即在 8 种不同烘焙度时响应值有明显变化。所以 LY2/gCT 和 LY2/AA 对区分不同烘焙度咖啡的香气变化影响较小。

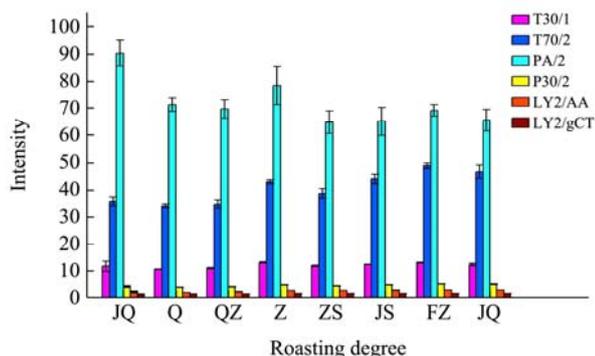


图4 不同烘焙度咖啡电子鼻传感器特征响应值对比图

Fig.4 Comparison of characteristic response values of coffee samples with different roasting degrees by electronic nose sensor

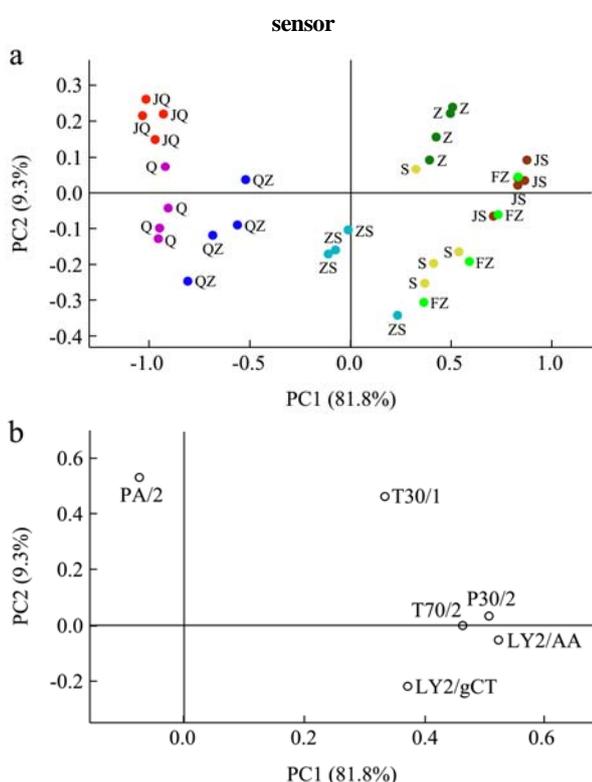


图5 不同烘焙度咖啡豆电子鼻数据的PCA二维得分投影图(a)和载荷图(b)

Fig.5 PCA two-dimensional score projection diagram (a) and load graph (b) for electronic nose data of coffee samples with different roasting degrees

PCA 是一种无监督模式识别方法,通过原始变量的线性组合减小变量的维数,通常由前几个主成分即可代表原始变量的大部分信息,并通过突出样本集群之间的相似性和差异性,有助于显示不同类型的味道和气味<sup>[25]</sup>。对8种烘焙度咖啡样品香气信息的电子鼻主成分分析如图5所示,每类样品可按各自特性聚为一类,表明样品重现性较好。由图5a可知,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)累计方差贡献率为91.1%,大于85%<sup>[26]</sup>,其中PC1为81.8%,PC2为9.3%,

表明前两个主成分包含了烘焙咖啡豆挥发性成分的大部分信息量,能够反映烘焙咖啡豆气味的整体信息。8种烘焙度咖啡样品几乎没有重叠,说明不同烘焙度咖啡样品区分度较高。在PC1方向上,中度、深度、极深度和法式重度烘焙咖啡得分为正,极浅度、浅度、浅中度烘焙咖啡得分为负,中深度在坐标原点附近,中度、深度、极深度、法式重度与极浅度、浅度、浅中度、中深度区分明显,极深度与法式重度有部分重叠。在PC2方向上,极浅度和中度烘焙咖啡得分为正,中深度得分为负,而浅度、浅度、深度、极深度和法式重度则在坐标原点附近,中度和深度有少部分重叠,而与极浅度则区分明显。由图5b可知,传感器T30/1和P30/2位于第一象限,即样品的空间分布在第一主成分正方向与T30/1和P30/2相关,负方向上与T70/2、PA/2、LY2/AA和LY2/gCT相关,样品的空间分布在PC2方向和PC1一致。载荷T30/1和P30/2与中度烘焙相关性较大,载荷T70/2、LY2/AA和LY2/gCT与深度、极深度和法式重度相关性较大,载荷PA/2与极浅度相关性较大。结合图4和图5分析,8种不同烘焙度咖啡的挥发性物质有较大差异,在电子鼻传感器中,中度烘焙咖啡的响应强度最大,可能是由于中度烘焙时产生特殊香气导致。

### 3 结论

本文研究了海南兴隆地区8种不同烘焙度咖啡豆的风味特性,通过检测其理化指标和挥发性成分并结合电子鼻技术区分不同烘焙度的咖啡豆。

3.1 随着烘焙度的增加,咖啡豆的水分和失重逐渐降低,烘焙损失包括水蒸发,有机物质转化为气体和挥发物,物理损失,咖啡豆烘焙初始阶段失重是由于脱水,后期则是碳水化合物的热降解反应所造成的。

3.2 HS-SPME/GC-MS的分析表明:共检测出91种挥发性物质,其中极浅度62种、浅度68种、浅中度72种、中度72种、中深度72种、深度68种、极深度70种和法式重度70种,主要为酸类、呋喃类、吡嗪类、吡啶类等几类化合物,前人研究结果发现愈创木酚具有烟熏味,吡啶具有焦糊味,吡咯呈坚果香味和烘烤味,呋喃类物质可产生令人愉快的焦香味<sup>[27]</sup>,酚类物质作主要表现为愉悦的丁香风味。在极浅、浅度和浅中度烘焙时,吡嗪类和酸类为主要的挥发性物质,主要为坚果味和酸味;在中度及中深度烘焙时,呋喃类、吡咯类和酮类等起主要作用,主要呈现焦香味和烘烤味;而在深度、极深度和法式重度烘焙时,主要是酚类、吡啶类等起作用,大多表现为焦糊味。

3.3 电子鼻分析表明:除LY2/gCT和LY2/AA外,

其它4个传感器对8种不同烘焙度咖啡样品的响应值均有明显差异性。因此,电子鼻可感知咖啡样品因烘焙度不同而引起香气的差异,并且每个传感器均有良好的检测重复性。而本文利用HS-SPME/GC-MS和电子鼻技术结合PCA可将极浅度、浅度、浅中度、中度、中深度、深度、极深度和法式重度烘焙咖啡豆在定性角度上进行良好的区分,尤其是中度与极浅度烘焙豆区分明显。利用HS-SPME/GC-MS结合电子鼻技术对海南兴隆地区不同烘焙度咖啡中挥发性成分进行分析,可以根据挥发性成分的不同区分海南兴隆地区不同烘焙度咖啡,进一步明晰了海南兴隆地区咖啡豆烘焙过程中香气物质的变化规律,为兴隆咖啡的烘焙工艺改进提升提供理论支撑。

### 参考文献

- [1] Akiyama M, Murakami K, Hirano Y, et al. Characterization of headspace aroma compounds of freshly brewed arabica coffees and studies on a characteristic aroma compound of Ethiopian coffee [J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(5): C335-C346
- [2] 杨静园,董文江,陆敏泉,等.咖啡豆的热风干燥特性及其干燥过程中风味成分变化规律研究[J].*热带作物学报*,2016, 37(5):971-978  
YANG Jing-yuan, DONG Wen-jiang, LU Min-quan, et al. Research on characteristics and volatiles changes during hot-air drying of green coffee beans [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2016, 37(5): 971-978
- [3] 李法涛.试论海南岛的立体农业-革热带农业种植制度的探讨[J].*农业现代化研究*,1983,4(5):24-28  
LI Fa-tao. Dimensional agriculture of Hainan Island-discussion on reforming tropical agriculture planting system [J]. *Research on Agricultural Modernization*, 1983, 4(5): 24-28
- [4] 欧阳欢,王庆煌,龙宇宙,等.海南咖啡产业链延伸和拓展对策[J].*农业现代化研究*,2012,33(1):55-58  
OUYANG Huan, WANG Qing-huang, LONG Yu-zhou, et al. Development strategy of Hainan coffee industry chain [J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2012, 33(1): 55-58
- [5] Flament I, Bessiè-re-Thomas Y. Coffee flavor chemistry [J]. Thomas, 2002
- [6] Vignoli J A, Viegas M C, Bassoli D G, et al. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees [J]. *Food Research International*, 2014, 61(7): 279-285
- [7] Buffò R A, Cardelli-Freire C. Coffee flavour: An overview [J]. *Flavour & Fragrance Journal*, 2004, 19(19): 99-104
- [8] 董文江,王凯丽,谷风林,等.紫外可见光谱指纹图谱结合化学计量学在鉴别咖啡不同焙炒度中的应用[J].*热带作物学报*,2015,36(2):404-410  
DONG Wen-jiang, WANG Kai-li, GU Feng-lin, et al. Discrimination of coffee samples of different roasting degree by UV-Vis spectroscopic fingerprint with the aid of chemometrics [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2015, 36(2): 404-410
- [9] Luca S D, Filippis M D, Bucci R, et al. Characterization of the effects of different roasting conditions on coffee samples of different geographical origins by HPLC-DAD, NIR and chemometrics [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 129: 348-361
- [10] Kučera L, Papoušek R, Kurka O, et al. Study of composition of espresso coffee prepared from various roast degrees of *Coffea arabica* L. coffee beans [J]. *Food Chemistry*, 2016, 199: 727-735
- [11] 于淼,董文江,胡荣锁,等.海南兴隆地区烘焙咖啡豆的挥发性成分研究[J].*热带作物学报*,2016,37(9):1826-1835  
YU Miao, DONG Wen-jiang, HU Rong-suo, et al. Volatile components of roasted coffee beans based on HS-SPME/GC-MS and electronic nose in Xinglong region, Hainan province [J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2016, 37(9): 1826-1835
- [12] 张丰,董文江,王凯丽,等.云南不同地区烘焙咖啡豆挥发性成分的HS-SPME/GC-MS分析[J].*食品工业科技*,2015,36(11):273-280  
ZHANG Feng, DONG Wen-jiang, WANG Kai-li, et al. Comparative analysis of aromatic components of roasted coffee beans from different geographical origins in Yunnan province by HS-SPME/GC-MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(11): 273-280
- [13] Loutfi A, Coradeschi S, Mani G K, et al. Electronic noses for food quality: A review [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 144(144): 103-111
- [14] Alireza S, Hassan Z, Abdolabbas J, et al. Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 97: 257-271
- [15] Dong W J, Zhao J P, Hu R S, et al. Differentiation of Chinese robusta coffees according to species, using a combined electronic nose and tongue, with the aid of chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 743-751
- [16] Cho A R, Park K W, Kim K M, et al. Influence of roasting

- conditions on the antioxidant characteristics of Colombian Coffee (*Coffea arabica* L.) beans [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2013, 38(3): 271-280
- [17] Gloess A N, Vietri A, Wieland F, et al. Evidence of different flavour formation dynamics by roasting coffee from different origins: On-line analysis with PTR-ToF-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 365-366(5): 324-337
- [18] Stanimirova I, Üstün, B, Cajka T, et al. Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques [J]. *Food Chemistry*, 2010, 118: 171-176
- [19] Vallverdú-Queralt A, Bendini A, Tesini F, et al. Chemical and sensory analysis of commercial tomato juices present on the Italian and Spanish markets [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(5): 1044-1050
- [20] Cuevas F J, Pereira-Caro G, Moreno-Rojas J M, et al. Assessment of premium organic orange juices authenticity using HPLC-HR-MS and HS-SPME-GC-MS combining data fusion and chemometrics [J]. *Food Control*, 2017, 82: 203-211
- [21] Rocha S, Maeztu L, Barros A, et al. Screening and distinction of coffee brews based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography/principal component analysis [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003, 84: 43-51
- [22] Söllner K, Schieberle P. Decoding the key aroma compounds of a Hungarian-type salami by molecular sensory science approaches [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(10): 4319-4327
- [23] Zhu J C, Chen F, Wang L Y, et al. Evaluation of the synergism among volatile compounds in Oolong tea infusion by odour threshold with sensory analysis and E-nose [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1484-1490
- [24] Severini C, Ricci I, Marone M, et al. Changes in aromatic profile of espresso coffee as a function of grinding grade and extraction time: a study by electronic nose system [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(8): 2321-7
- [25] Gutiérrez J M, Haddi Z, Amari A, et al. Hybrid electronic tongue based on multisensor data fusion for discrimination of beers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177(1): 989-996
- [26] 刘明,潘磊庆,屠康,等.电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化[J].*农业工程学报*,2010,26(4):317-321  
LIU Ming, PAN Lei-qing, TU Kang, et al. Determination of egg freshness during shelf life with electronic nose [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2010, 26(4): 317-321
- [27] 吕文佳,刘云,杨凯舟,等.咖啡主要烘焙风味物质的形成及变化规律[J].*食品工业科技*,2015,36(3):394-400  
LV Wen-jia, LIU Yun, YANG Kai-zhou, et al. Formation and characteristics of the main roasted coffee flavour compounds [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(3): 394-400