

云南不同地区生咖啡豆的风味前体物质研究

董文江^{1,2}, 张丰^{1,3}, 赵建平^{1,2,3}, 胡荣锁^{1,2}, 陆敏泉^{1,2}

(1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533) (2. 农业部香辛饮料作物遗传资源利用重点实验室, 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南万宁 571533) (3. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 本文通过测定云南德宏、保山、临沧和普洱四个地区生咖啡豆中风味前体物质组成和含量, 结合一元方差分析 (ANOVA) 和主成分分析 (PCA) 进行统计学分析, 探索了不同地区生咖啡豆中风味前体物质的差异性。实验结果表明: 氨基酸总量最高为德宏咖啡 (10.31%), 最低为保山咖啡 (9.07%); 蛋白质测定结果与氨基酸相类似; 而德宏和临沧咖啡中脂肪和脂肪酸含量均小于普洱和保山咖啡; 单糖总量最高为普洱咖啡 (17.21%), 最低为保山咖啡 (15.95%)。PCA 分析和方差分析表明, 普洱咖啡中脂肪酸和其他地区均呈显著性差异 ($P < 0.05$); 保山咖啡中氨基酸同其他地区均呈显著性差异; 而临沧咖啡中单糖、蛋白质、脂肪和保山咖啡均呈显著性差异; 除少数样品外, 大部分样品在 PCA 的二维得分投影图上按特性各自聚为一类。本研究可为云南咖啡的烘焙加工提供理论参考。

关键词: 云南咖啡; 风味前体物; 方差分析; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2016)1-290-296

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.046

Flavor Precursor Compounds of Green Coffee Beans from Different Geographical Origins in Yunnan Province

DONG Wen-jiang^{1,2}, ZHANG Feng^{1,3}, ZHAO Jian-ping^{1,2}, HU Rong-suo^{1,2}, LU Min-quan^{1,2}

(1. Spice and Beverage Research Institute, CATAS, Wanning, Hainan 571533, China) (2. Key Laboratory of Genetic Resources Utilization of Spice and Beverage Crops, Ministry of Agriculture, National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning, Hainan 571533, China) (3. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: The composition and content of flavor precursor compounds in green coffee beans from Dehong, Baoshan, Lincang, and Pu-erh were analyzed using one-way analysis of variance (ANOVA) and principal component analysis (PCA). Thus, the differences in green coffee beans from different geographical origins were studied in terms of flavor precursor compounds. The highest and lowest levels of total amino acid content were found in Dehong coffee (10.31%) and Baoshan coffee (9.07%), respectively, while the protein and amino acid contents of Dehong coffee were similar to those of Baoshan coffee. The fat and fatty acid contents of Dehong and Lincang coffee samples were lower than those of Puer and Baoshan coffee samples, while the highest and lowest levels of monosaccharide content were found in Pu-erh coffee (17.21%) and Baoshan coffee (15.95%), respectively. PCA and ANOVA results indicated that fatty acid content of Pu-erh samples and amino acid content of Baoshan coffee were significantly different from those of samples from other regions. Additionally, monosaccharide, protein, and fat contents of Lincang samples were significantly different from those of Baoshan samples. Most samples were clustered in the 2-dimensional score plot drawn based on these properties. This study provides a theoretical reference for Yunnan coffee roasting.

Key words: Yunnan coffee; flavor precursor compounds; analysis of variance; principal component analysis

咖啡 (*coffea.spp.*) 是茜草科 (*Rubiaceae*)、咖啡属 (*coffea*) 植物, 原产于埃塞俄比亚, 和茶叶、可可

收稿日期: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31440071); 海南省自然科学基金资助项目 (20153158)

作者简介: 董文江 (1985-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为食品化学、化学计量学

通讯作者: 赵建平 (1965-), 男, 研究员, 研究方向为热带作物加工

并称为世界三大饮料, 在国际贸易中是仅次于石油的原料型产品^[1]。世界上栽培的咖啡以小粒种阿拉比卡 (*Coffea arabica L.*) 为主, 约占 80%。我国云南具有种植小粒种咖啡独特的自然环境优势, 其中普洱、保山、临沧、德宏作为云南省咖啡的主产区, 其种植面积和产量占全国的 98% 以上^[2]。

烘焙咖啡香气的产生主要是由于生咖啡豆中的风味前体物质在较高的烘焙温度下发生美拉德反应和焦

糖化反应^[3,4], 而蛋白质、氨基酸、脂肪、单糖和脂肪酸等是生咖啡豆中重要的前体物质^[5]。目前, 国外已对生咖啡豆中前体物质和烘焙咖啡风味物质的相关性进行了较多的报道, 而对云南各主产区咖啡风味方面的研究较少, Takayuki 等^[6]研究发现生咖啡豆在烘焙过程中 L-鼠李糖相比 D-葡萄糖更易生成 4(5)-甲基咪唑; Amrani-Hemaimi 等^[7]研究发现五碳糖和六碳糖均是生成烷基吡嗪类化合物的重要前体物质; Low 等^[8]发现生咖啡豆中的丙氨酸和甘氨酸在烘焙过程中发生 Strecker 反应而生成的降解产物乙醛和甲醛是形成烷烃吡嗪类化合物必需的侧链基团, 可以看出前体物质组成及含量的差异对风味物质的形成影响较大。国内对咖啡的研究主要集中在栽培、病虫害、抗病选育等方面^[9], 对生咖啡豆中前体物质的研究则集中于生物活性和生理功能方面^[10], 对云南不同地区咖啡中风味前体物质的差异尚未见报道。而对云南咖啡烘焙豆的香气物质研究有一些报道, 如周斌等^[11]采用气相色谱-质谱联用比较了两种前处理方法对云南小粒种咖啡香气成分的差异; 周斌等^[12]考察了烘焙时间对云南小粒种咖啡挥发性成分的影响。

咖啡的品种、气候条件、初加工等因素决定了生咖啡豆中前体物质的组成和含量, 本研究通过对云南四个地区的生咖啡豆中蛋白质、氨基酸、脂肪、单糖、脂肪酸等风味前体物质进行测定, 结合一元方差分析和主成分分析探索云南各主产区代表性咖啡样品中前体物质的差异性, 并以所有前体物质含量的数据矩阵为输入变量对各主产区咖啡样品进行鉴别, 为云南咖啡的烘焙加工及质量控制提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料和仪器

1.1.1 实验材料

生咖啡豆: 普洱咖啡(云南普洱曼老江农业开发有限公司); 保山咖啡(云南保山佐园咖啡庄园基地); 临沧咖啡(云南临沧凌丰咖啡产业有限公司镇康分公司); 德宏咖啡(云南德宏热带农业科学研究所), 均为湿法加工处理得到生咖啡豆; 单糖标准品(美国 Sigma 公司); 硫酸钾、硫酸铜、硫酸、硼酸、乙醇、甲基红、亚甲基蓝、石油醚(沸程 30-60 °C)、苯酚、盐酸、氨基酸标准混合液、三氟乙酸、吡啶、盐酸羟胺、乙酸酐、甲醇、氢氧化钾等均为分析纯。所有用水均为超纯水。

1.1.2 实验仪器

Agilent 7890A 气相色谱仪, 美国安捷伦科技公

司; DHG-9030A 电热恒温干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; RF-52AA 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; 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; NDA 701 杜马斯定氮仪, 意大利 VELP 仪器公司; S-433D 氨基酸分析仪, 德国 SYKAM 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氨基酸含量的测定

参照 GB/T5009.124-2003《食品中氨基酸的测定》进行测定: 称取一定量过 40 目筛的咖啡粉于水解管中, 加入 6 mol/L 的盐酸 15 mL 和 3~4 滴的苯酚, 冷冻 3~5 min, 之后抽真空并充入氮气, 重复三次, 封口, 于 110 °C 的恒温烘箱中水解 22 h, 取出冷却。将水解液全部转移至 50 mL 容量瓶中并定容。吸取 1 mL 于 5 mL 容量瓶内, 于 40~50 °C 干燥, 溶解残留物, 蒸干, 重复两次, 将最终残留物用 1 mL pH 为 2.2 的缓冲液溶解, 供仪器测定用。准确吸取 0.2 mL 混合氨基酸标准液, 用 pH 为 2.2 的缓冲溶液稀释到 5.0 mL, 作为上机测定氨基酸标准液。

1.2.2 蛋白质含量的测定

采用杜马斯燃烧法测定样品中蛋白质含量, 精确称取 100.00 mg 的咖啡粉于锡箔纸中, 压实置于自动落样器上, 反应炉温度为 1200 °C, 氧气因子为 1.8 mL/mg, 氧气流速为 400 mL/min, 氢气、氧气、氮气压力分别为 2.0、2.5、3.0 Pa, 以氢气为传输气体, 燃烧后的混合气体被吸附、分离, 依次通过 TCD 检测器, 根据样品重量和标准曲线计算蛋白质含量。

1.2.3 脂肪酸含量的测定

参照 GB/T17376-2008《动植物油脂 脂肪酸甲酯制备》进行测定: 为检出样品中脂肪酸, 首先进行甲酯化处理, 之后进行 GC 分析。准确称取一定量已提取粗脂肪于容量瓶中, 加入石油醚-苯酚混合液和甲醇氢氧化钾混合液, 振荡 5 min 后加去离子水至刻度, 静置后取样分析。同时吸取一定量标准品进行稀释, 作为上机测定脂肪酸标准液。

1.2.4 单糖含量的测定

称取 5.00 g 的咖啡粉, 加入 20 倍体积的石油醚(沸程 30~60 °C) 于 50 °C 水浴回流提取 12 h, 烘干备用。称取 30.00 mg 脱脂咖啡粉于安瓿管中, 加入 2 mL 2 mol/mL 的三氟乙酸, 抽真空并封管, 于 105 °C 烘箱中水解 12 h, 冷却后将水解液转移至具塞试管, 氮气吹干。向水解物中加入 1 mL 吡啶和 20.00 mg 盐酸羟胺于 90 °C 水浴中反应 30 min, 取出冷却至室温, 加入 1 mL 乙酸酐于 90 °C 水浴反应 30 min, 之后吹干, 并用

吡啶定容至 2 mL。

色谱条件: DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 氮气流量 1.0 mL/min, 进样量 1 μL; 分流比 20:1, 进样口温度 250 °C。程序升温: 初始温度为 100 °C, 以 10 °C/min 升至 180 °C, 再以 3 °C/min 升至 240 °C, 保持 5 min。

标准单糖衍生化: 称取 10.00 mg 单糖标准品(岩藻糖、木糖、葡萄糖、半乳糖、甘露糖)于 10 mL 具盖试管内, 加入 1 mL 吡啶和 20.00 mg 盐酸羟胺, 于 90 °C 水浴中反应 30 min, 冷却并加入 1 mL 乙酸酐于 90 °C 反应 30 min, 取出, 氮气吹干, 加入吡啶定容至 5 mL。

单糖标准曲线的制备: 精密移取各单糖对照品溶液, 用吡啶稀释, 制成一系列质量浓度不同的对照品混合液, 按色谱条件进样, 记录峰面积。以质量浓度 (X) 为横坐标, 峰面积值 (Y) 为纵坐标, 进行线性回归。

1.2.5 脂肪含量的测定

精密称取 3.00 g 的咖啡粉于快速水分测定仪中烘干, 将烘干的咖啡粉放入滤纸筒中, 并置于索式提取装置中, 加入 50 mL 石油醚, 50 °C 水浴中回流 12 h, 取出, 105 °C 烘箱中烘干, 称量烧瓶回流前后质量差, 计算粗脂肪含量。

1.3 数据分析

数据分析主要在 MATLAB R2010a 平台上运行。

2 结果与讨论

2.1 不同地区生咖啡豆中氨基酸组成和含量

分析

氨基酸为咖啡中一类重要的风味前体物质, 咖啡豆烘焙形成的吡嗪类物质主要与美拉德反应、Strecker 降解以及氨基酸的热解有关, 咖啡豆烘焙过程中吡嗪类物质的浓度取决于反应体系中氨基酸含量与糖的比例。不同地区生咖啡豆中氨基酸组成和含量如表 1 所示, 四个地区生咖啡豆中氨基酸在组成上相同均为 16 种, 总含量依次为德宏 (10.31%) > 临沧 (10.15%) > 普洱 (9.93%) > 保山 (9.07%), 其中含量最高的氨基酸为谷氨酸, 其次为天冬氨酸, 含量最低为蛋氨酸。实验结果表明: 酪氨酸、丙氨酸和天冬氨酸在四个地区生咖啡豆中差异最大; 而苏氨酸、谷氨酸、甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、赖氨酸以及脯氨酸在普洱、临沧和德宏咖啡之间均没有明显差异, 保山咖啡中的这几种

氨基酸含量最低且和其他地区咖啡均呈显著性差异 (P<0.05); 四个地区生咖啡豆中的异亮氨酸和苯丙氨酸呈现相似的差异, 其中, 与其他地区生咖啡豆相比, 保山咖啡中的这两种氨基酸含量最低且和其他地区均呈显著性差异 (P<0.05); 除临沧咖啡以外, 普洱、保山、德宏咖啡中的丝氨酸和组氨酸呈现相同的差异; 而四个地区咖啡中的蛋氨酸和精氨酸均没有表现出明显的差异。从以上分析可以看出, 保山咖啡中氨基酸同其他地区咖啡差异最大, 而临沧和德宏咖啡差异最小, 说明产地对咖啡中氨基酸含量有一定影响, 从而可能对烘焙咖啡风味物质的产生和含量有影响。

表 1 不同地区生咖啡豆中氨基酸组成和含量 (g/100 g DW)

Table 1 Amino acid composition and content of green coffee beans from different geographical origins

化合物	普洱	保山	临沧	德宏
天冬氨酸	1.01 ±0.03 ^b	0.90 ±0.01 ^c	1.03 ±0.01 ^b	1.10 ±0.01 ^a
苏氨酸	0.39 ±0.01 ^a	0.35 ±0.01 ^b	0.41 ±0.02 ^a	0.41 ±0.02 ^a
丝氨酸	0.48 ±0.02 ^{bc}	0.46 ±0.01 ^c	0.50 ±0.02 ^{ab}	0.52 ±0.02 ^a
谷氨酸	2.29 ±0.06 ^a	2.13 ±0.03 ^b	2.27 ±0.03 ^a	2.30 ±0.05 ^a
甘氨酸	0.62 ±0.03 ^a	0.55 ±0.01 ^b	0.65 ±0.02 ^a	0.65 ±0.02 ^a
丙氨酸	0.45 ±0.02 ^b	0.42 ±0.01 ^c	0.47 ±0.01 ^a	0.48 ±0.01 ^a
缬氨酸	0.58 ±0.01 ^a	0.52 ±0.02 ^b	0.59 ±0.02 ^a	0.59 ±0.01 ^a
蛋氨酸	0.10 ±0.00 ^a	0.10 ±0.00 ^a	0.10 ±0.00 ^a	0.09 ±0.00 ^a
异亮氨酸	0.40 ±0.01 ^b	0.37 ±0.01 ^c	0.41 ±0.00 ^{ab}	0.42 ±0.01 ^a
亮氨酸	0.88 ±0.02 ^a	0.80 ±0.01 ^b	0.90 ±0.01 ^a	0.90 ±0.02 ^a
酪氨酸	0.24 ±0.00 ^b	0.22 ±0.01 ^c	0.26 ±0.01 ^a	0.25 ±0.01 ^a
苯丙氨酸	0.52 ±0.02 ^b	0.46 ±0.02 ^c	0.54 ±0.00 ^{ab}	0.55 ±0.01 ^a
组氨酸	0.21 ±0.01 ^{bc}	0.20 ±0.00 ^c	0.21 ±0.00 ^b	0.22 ±0.01 ^a
赖氨酸	0.65 ±0.02 ^a	0.59 ±0.01 ^b	0.67 ±0.00 ^a	0.67 ±0.01 ^a
精氨酸	0.60 ±0.06 ^a	0.55 ±0.06 ^a	0.62 ±0.05 ^a	0.62 ±0.06 ^a
脯氨酸	0.52 ±0.02 ^a	0.47 ±0.01 ^b	0.53 ±0.01 ^a	0.53 ±0.01 ^a
总和	9.93 ±0.29 ^b	9.08 ±0.12 ^c	10.15 ±0.06 ^{ab}	10.31 ±0.18 ^a

2.2 不同地区生咖啡豆蛋白质含量分析

在生咖啡豆中, 潜在的含氮风味前体物包含自由氨基酸、小分子肽及蛋白质。蛋白质含量相对较高, 主要为粗蛋白和非蛋白类的含氮组分。生咖啡豆中蛋白质含量如图 1 所示, 四个地区咖啡中蛋白质含量依次为德宏 (13.93%) > 临沧 (13.90%) > 普洱 (13.50%) > 保山 (13.03%), 蛋白质含量除临沧和德宏咖啡之间没有明显差异外, 其它地区均呈显著性差异 (P<0.05), 说明产地对咖啡中蛋白质的含量有影响。而蛋白质作为美拉德反应氨基提供的前体物质, 在烘焙过程中, 热裂解成游离态的胺, 与含羧基的糖类化合物反应生成醛、酮等风味物质^[13], 因而蛋白质含量的差异对咖

啡风味物质的产生和含量有影响。

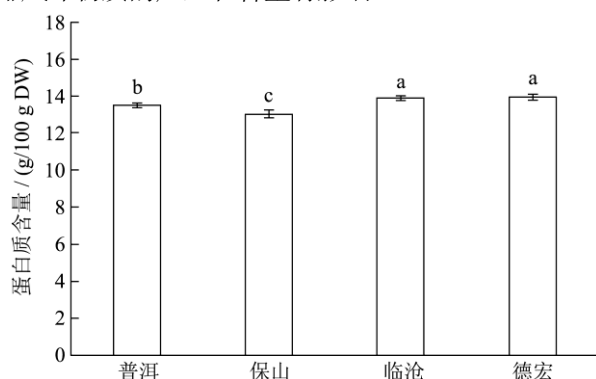


图1 不同地区生咖啡豆中蛋白质含量 (g/100 g DW)

Fig.1 Protein content of green coffee beans

2.3 不同地区生咖啡豆中脂肪酸组成及含量分析

咖啡豆中的脂肪酸已被国内外学者广泛研究, Martin et al 等^[14]研究表明: 肉豆蔻酸、油酸、亚油酸及亚麻酸可作为阿拉比卡和罗布斯塔咖啡鉴别的标志化合物; 此外, 如不饱和脂肪酸的氧化产物如 (E)-2-壬烯醛、(Z)-2-壬烯醛、(E, Z)-2, 6-壬二烯醛及 (E,

E)-2,4-癸二烯醛由于其较高的气味强度值, 对咖啡的整体香气贡献具有重要的作用。生咖啡豆中脂肪酸组成和含量如表 2 所示, 四个地区生咖啡豆中共检测到 9 种脂肪酸, 总含量依次为普洱 (5.39%) > 保山 (4.83%) > 德宏 (4.72%) > 临沧 (4.39%), 不同地区咖啡中的脂肪酸均以亚油酸为主, 占总脂肪酸含量的 42.37%~43.48%, 其次为棕榈酸, 含量最低的为木焦油酸。咖啡中脂肪酸含量和组成受咖啡品种和生长环境影响较大^[15], 许多挥发性的风味物质均来自于脂肪酸的氧化/降解反应, 并且脂肪酸的种类对风味物质的形成影响较大^[16]。可以看出: 四个地区咖啡中的硬脂酸和亚麻酸含量差异最大, 而花生一烯酸和木焦油酸差异最小; 与其他地区生咖啡豆相比, 普洱咖啡中除山萘酸和木焦油酸外, 其他脂肪酸含量均最高, 其中硬脂酸、油酸和亚麻酸和其他地区均呈显著性差异 (P<0.05); 而保山咖啡中硬脂酸和山萘酸含量最低且和其他地区呈显著性差异; 临沧咖啡中的亚油酸和亚麻酸含量最低, 而棕榈酸和亚麻酸同其他地区呈显著性差异。可看出由于产地不同导致四个地区咖啡中脂肪酸含量存在差异, 可能对烘焙咖啡风味物质的形成产生影响。

表 2 不同地区生咖啡豆脂肪酸组成和含量 (g/100 g)

Table 2 Fatty acid composition and content of green coffee beans

化合物	普洱	保山	临沧	德宏
棕榈酸	1.80 ±0.00 ^a	1.73 ±0.15 ^a	1.43 ±0.06 ^b	1.63 ±0.06 ^a
硬脂酸	0.44 ±0.01 ^a	0.34 ±0.03 ^c	0.39 ±0.02 ^b	0.37 ±0.01 ^b
油酸	0.54 ±0.01 ^a	0.41 ±0.03 ^b	0.42 ±0.02 ^b	0.42 ±0.02 ^b
亚油酸	2.30 ±0.00 ^a	2.10 ±0.20 ^{ab}	1.87 ±0.12 ^c	2.00 ±0.00 ^{bc}
亚麻酸	0.07 ±0.00 ^a	0.06 ±0.01 ^b	0.05 ±0.00 ^c	0.06 ±0.00 ^b
花生酸	0.16 ±0.01 ^a	0.13 ±0.01 ^b	0.15 ±0.01 ^a	0.16 ±0.01 ^a
花生一烯酸	0.02 ±0.00 ^a	0.02 ±0.00 ^a	0.02 ±0.00 ^a	0.02 ±0.00 ^a
山萘酸	0.044 ±0.00 ^b	0.036 ±0.00 ^c	0.050 ±0.00 ^a	0.046 ±0.00 ^{ab}
木焦油酸	0.01 ±0.00 ^a	0.01 ±0.00 ^a	0.01 ±0.00 ^a	0.02 ±0.00 ^a
总和	5.39 ±0.03 ^a	4.83 ±0.43 ^b	4.39 ±0.23 ^b	4.72 ±0.06 ^b

2.4 不同地区生咖啡豆单糖组成及含量分析

表 3 单糖的标准曲线和相关系数 (mg/mL)

Table 3 Standard curve and correlation coefficient of the monosaccharides

成分	线性方程	R ²
木糖	Y=204.72X-7.8944	0.9983
岩藻糖	Y=190.96X-5.0806	0.9996
甘露糖	Y=237.74X-27.957	0.9990
葡萄糖	Y=197.27X-27.464	0.9987
半乳糖	Y=206.88X-29.839	0.9994

不同地区生咖啡豆样品中单糖气相色谱图如图 2 所示, 由图可看出, 甘露糖和半乳糖峰强度相对较高, 其次为木糖和葡萄糖, 而岩藻糖峰强度较低, 四个地区样品中单糖的气相色谱图极为相似, 仅在峰强度上存在差异。各单糖标准曲线如表 3 所示, 可以看出各单糖的 R² 值均大于 0.9983, 表明标准品的浓度和峰面积拟合度较好, 证明此方法用于本研究是可行的。

糖类物质对于咖啡风味的形成尤为重要, 当咖啡豆表面温度升至一定温度时, 多糖受热分解形成有机酸, 使咖啡产生酸味。低聚糖首先受热分解成还原糖 (葡萄糖和果糖等), 而后与游离氨基酸的氨基发生美

拉德反应生成吡嗪类、呋喃类、醛类及酮类等风味物质。表 4 为生咖啡豆的单糖组成及含量，生咖啡豆中共检测出 5 种单糖，普洱咖啡的单糖总含量最高为 17.21%，保山咖啡的单糖含量最低为 15.95%，而临沧和德宏咖啡单糖含量较为接近，5 种单糖中含量最高为甘露糖和半乳糖，而含量最低的为岩藻糖。

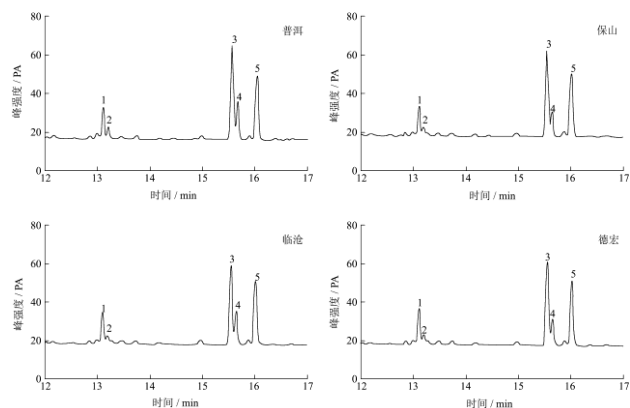


图 2 不同地区生咖啡豆的单糖气相色谱图

Fig.2 Chromatograms of monosaccharides in the green coffee beans

注：1：木糖；2：岩藻糖；3：甘露糖；4：葡萄糖；5：半乳糖。

表 4 不同地区生咖啡豆单糖组成和含量 (g/100 g)

Table 4 Monosaccharide composition and content of green coffee bean

名称	普洱	保山	临沧	德宏
木糖	2.20±0.05 ^a	1.67±0.13 ^b	2.09±0.10 ^a	2.28±0.31 ^a
岩藻糖	0.82±0.06 ^a	0.65±0.07 ^a	0.64±0.10 ^a	0.77±0.18 ^a
甘露糖	6.00±0.24 ^a	6.00±0.13 ^a	5.26±0.17 ^b	5.45±0.19 ^b
葡萄糖	3.25±0.16 ^a	2.50±0.36 ^b	3.15±0.15 ^a	2.64±0.28 ^b
半乳糖	4.94±0.17 ^b	5.13±0.15 ^{ab}	5.46±0.19 ^a	5.08±0.21 ^b
总和	17.21±0.52 ^a	15.97±0.43 ^b	16.60±0.30 ^{ab}	16.21±0.95 ^{ab}

可看出，与其他地区生咖啡豆相比，普洱咖啡中除半乳糖含量最低外，其他单糖含量均相对较高，其中木糖、葡萄糖和保山咖啡呈显著性差异，甘露糖、葡萄糖和德宏咖啡呈显著性差异；保山咖啡中木糖和葡萄糖含量最低，并且木糖、葡萄糖和普洱、临沧咖啡均呈显著性差异；而临沧咖啡中的甘露糖含量最低且和普洱、保山呈显著性差异；德宏咖啡中除木糖和岩藻糖含量较高外，其它单糖含量均较低，其中甘露糖、葡萄糖与普洱咖啡呈显著性差异，而半乳糖、葡萄糖和临沧咖啡呈显著性差异。由于不同产地咖啡中单糖种类和含量的差异直接影响美拉德反应、酚类化合物和类黑精的生成，从而可能对烘焙咖啡风味物质的生产和含量产生影响^[17]。

2.5 不同地区生咖啡豆脂肪含量的测定

生咖啡豆中粗脂肪含量如图 3 所示，从图 3 可以看出，四个地区生咖啡豆中粗脂肪含量依次为普洱 (13.82%) > 保山 (13.76%) > 临沧 (12.38%) > 德宏 (10.94%)，四个地区咖啡中除普洱和保山咖啡之间没有明显差异外，其他地区之间均呈显著性差异。由于脂肪在高温下易被氧气氧化，并且其氧化产物能够作为替代物阻碍氨基酸斯特雷克尔降解产物参与丙烯酰胺的合成^[18]，因此，脂肪含量的差异可能会对烘焙过程中美拉德反应产生一定的影响。

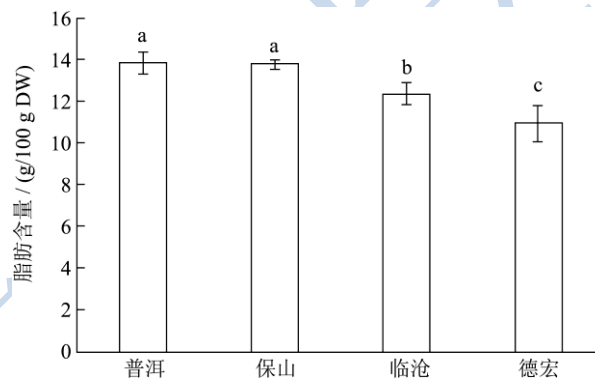


图 3 不同地区生咖啡豆粗脂肪含量 (g/100 g DW)

Fig.3 Protein content of green coffee beans

2.6 主成分分析 (PCA)

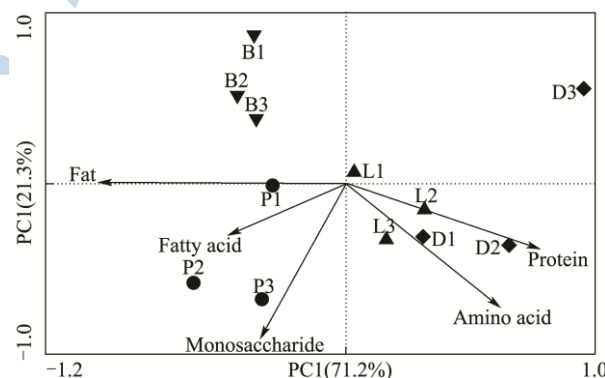


图 4 咖啡中前体物质为输入变量的主成分分析投影图

Fig.4 PCA plot obtained with the precursors in green coffee beans as the input variables

PCA 应用于前体物质组成的数据矩阵 (12 行 × 5 列) 以实现数据集的降维及探索不同地区间咖啡风味前体物间的差异，PCA 二维得分投影图及载荷图如图 4 所示，前两个主成分的方差贡献率为 92.5%，其中 PC1 和 PC2 的贡献率分别为 71.2% 和 21.3%。在 PC1 方向上，普洱 (黑色圆圈) 和保山 (绿色下三角) 咖啡得分为负，临沧 (蓝色上三角) 和德宏 (红色菱形) 咖啡得分为正，以 x=0 的直线为分界线可分别开，且

左右两侧样品分别在 PC1 投影方向上重叠严重; 在 PC2 方向上, 除保山咖啡和一个德宏样品得分为正外, 其余样品得分基本为负, PC2 方向上投影基本上可将保山咖啡同其它地区样品区分开。从 PCA 的载荷图可以看出脂肪酸同普洱咖啡相关性较高, 可以作为区分普洱同保山、临沧、德宏咖啡的判断指标, 而蛋白质、氨基酸和临沧、德宏咖啡相关性较高, 保山咖啡和这几种前体物质的相关性均较差。PCA 的分析结果和方差分析结果一致, 说明风味前体物质可用于不同地区生咖啡豆样品的鉴别。

3 结论

本文以云南四个主产区的生咖啡豆为研究对象, 通过对多种风味前体物质的测定并结合统计学方法对多元数据进行解析, 明确了与各主产区生咖啡豆相关性较大的风味前体物质, 并且在 PCA 的二维得分投影图上能够对不同地区样品进行区分。普洱咖啡中的脂肪酸含量相对较高, 且其脂肪酸总量和保山、临沧、德宏样品均呈显著性差异, 表明脂肪酸可作为鉴别普洱咖啡的判断指标; 保山咖啡中的氨基酸和蛋白质含量最低且与和其他地区呈显著性差异, 可作为区分保山咖啡的判断指标; 含量相对较高的氨基酸、蛋白质以及和其他地区呈显著性差异的脂肪, 可作为区分德宏咖啡和其他地区咖啡的判断指标; 而临沧生咖啡豆中的氨基酸总量、蛋白质含量以及脂肪含量均和保山地区咖啡呈显著性差异。通过对云南不同地区生咖啡豆中各前体物质组成和含量的测定, 探索不同地区生咖啡豆中前体物质的差异性, 为分析烘焙咖啡豆中风味化合物及云南咖啡的品质提升提供理论参考。

参考文献

- [1] Martins Ana Carolina C L, Gloria M Beatriz A. Changes on the levels of serotonin precursors - tryptophan and 5-hydroxytryptophan - during roasting of Arabica and Robusta coffee [J]. Food Chemistry, 2010, 118(3): 529-533
- [2] 祝运海. 云南普洱咖啡产业发展综述[J]. 饮料工业, 2012, 15(12): 3-7
ZHU Yun-hai. A review of development of coffee industry in Pu'er, Yunnan [J]. The Beverage Industry, 2012, 15(12): 3-7
- [3] Poisson L, Schmalzried F, Davidek T, et al. Study on the role of precursors in coffee flavor formation using in-bean experiments [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 9923-9931
- [4] 吴惠玲, 王志强, 韩春, 等. 影响美拉德反应的几种因素研究 [J]. 现代食品科技, 2010, 26(5): 441-444

WU Hui-ling, WANG Zhi-qiang, HAN Chun, et al. Factors affecting the maillard reaction [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(5): 441-444

- [5] Flament I, Bessiere-Thomas Y. Coffee Flavor Chemistry [M]. Wiley: Chichester, 2002
- [6] Moon J K, Shibamoto T. Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in maillard reaction systems [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(2): 615-618
- [7] Amrani-Hemaimi M, Cerny C, Fay L B. Mechanisms of formation of alkylpyrazines in the maillard reaction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(11): 2818-2822
- [8] Low M Y, Parker J K, Mottram D S. Mechanisms of alkylpyrazine formation in a potato model system containing added glycine [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(10): 4087-4094
- [9] 李国鹏, 何红艳, 罗心平, 等. 咖啡营养特性及营养诊断研究进展 [J]. 中国农学通报, 2009, 25(1): 248-250
LI Guo-peng, HE Hong-yan, LUO Xin-ping, et al. Advance of nutrition characteristic and diagnosis progress in coffee research [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(1): 248-250
- [10] 邱明华, 张枝润, 李忠荣, 等. 咖啡化学成分与健康 [J]. 植物科学学报, 2014, 32(5): 540-550
QIU Ming-hua, ZHANG Zhi-run, LI Zhong-rong, et al. Review of research on the chemical constituents and bioactivities of coffee [J]. Plant Science Journal, 2014, 32(5): 540-550
- [11] 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
- [12] 周斌, 任洪涛. 烘焙时间对云南小粒咖啡挥发性成分影响的研究 [J]. 现代食品科技, 2015, 31(1): 236-244
ZHOU Bin, REN Hong-tao. Effect of roasting time on volatile components in Yunnan Arabica coffee [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(1): 236-244
- [13] 付莉, 李铁刚. 简述美拉德反应 [J]. 食品科技, 2006, 31(12): 9-11
FU Li, LI Tie-gang. Reviews on maillard reaction [J]. Food Science and Technology, 2006, 12: 9-11

- [14] Martin M J, Pablos F, Gonzalez A G, et al. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation [J]. *Talanta*, 2001, 54(2): 291-297
- [15] Villarreal D, Laffargue A, Posada H, et al. Genotypic and environmental effects on coffee (*Coffea Arabica* L.) bean fatty acid profile: Impact on variety and origin chemometric determination [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(23): 11321-11327
- [16] Van Ba H, Amna T, Hwang I. Significant influence of particular unsaturated fatty acids and pH on the volatile compounds in meat-like model systems [J]. *Meat Science*, 2013, 94(4): 480-488
- [17] Ludwig I A, Bravo J, Paz De Pena M, et al. Effect of sugar addition (torrefacto) during roasting process on antioxidant capacity and phenolics of coffee [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 51(2): 553-559
- [18] Hidalgo F J, Delgado R M, Zamora M. Degradation of asparagine to acrylamide by carbonyl-amine reactions initiated by alkadienals [J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(3): 779-784