

# 色谱指纹图谱技术在咖啡质量控制应用中的研究进展

董文江<sup>1,2</sup>, 程可<sup>1,3</sup>, 胡荣锁<sup>1,2</sup>, 赵建平<sup>1,2</sup>, 初众<sup>1,2</sup>, 宗迎<sup>1,2</sup>

(1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533)(2. 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南省热带香料饮料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:** 本文就三种色谱技术(液相色谱、气相色谱和全二维色谱)及其在咖啡质量控制应用中的研究进展进行综述。通过对咖啡的起源、分布、主要成分和风味特征, 以及色谱指纹图谱的构建方法进行描述, 进一步揭示色谱指纹图谱技术在其品控方面的重要性和应用前景。色谱技术作为一种物理化学的分离分析方法, 克服了传统光学、质谱分析方法的缺点, 即分析之前需要复杂的样品处理和分离过程。因此, 色谱技术是最重要的一种分析方法, 同时也是目前应用最广泛的分析方法之一。色谱技术兼有分离效率高、分析速度快、检测灵敏度高等特点, 使得其在咖啡的质量控制中占有不可或缺的地位。在实际应用中, 通常将色谱技术与化学计量学相结合以实现咖啡产品的质量的控制。

**关键词:** 咖啡; 色谱指纹图谱; 化学计量学; 质量控制

文章编号: 1673-9078(2018)03-262-269

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.038

## Research Progress of Chromatographic Fingerprint Technology in the Application of Coffee Quality Control

DONG Wen-jiang<sup>1,2</sup>, CHENG Ke<sup>1,3</sup>, HU Rong-suo<sup>1,2</sup>, ZHAO Jian-ping<sup>1,2</sup>, CHU Zhong<sup>1,2</sup>, ZONG Ying<sup>1,2</sup>

(1.Spice and Beverage Research Institute, CATAS, Wanning 571533, China)(2.National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Hainan Provincial Engineering Research Center of Tropical Spice and Beverage Crops, Wanning 571533, China)(3.College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** This study reviewed the progress of three chromatographic techniques (liquid chromatography, gas chromatography, comprehensive two-dimensional chromatography) and their applications in coffee quality control. The importance and application prospect of chromatographic fingerprint technology were further revealed by describing the origin, distribution, main components and flavor characteristics of coffee, as well as the construction method of chromatographic fingerprinting. As a physicochemical separation and analysis method, chromatography overcame the shortcomings of traditional spectroscopy and mass spectrometry that required complex sample processing and separation before analysis. As one of the most important analytical methods and one of the most widely used methods, chromatographic separation technology had the characteristics of high separation efficiency, fast analysis speed and high detection sensitivity, making it an indispensable position in the coffee quality control. In practical applications, chromatography was often combined with chemometrics to achieve the quality control of coffee products.

**Key words:** coffee; chromatographic fingerprint; chemometrics; quality control

咖啡为茜草科咖啡属植物, 属于热带常绿植物<sup>[1,2]</sup>。世界范围内咖啡的产销量仅次于石油, 它与茶叶、

收稿日期: 2017-09-21

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基本科研业务费专项资金(1630142017005)

作者简介: 董文江(1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 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: 热带作物加工

可可并称为世界三大饮料<sup>[3,4]</sup>。咖啡原产于埃塞俄比亚地区, 我国种植的咖啡主要分布在海南和云南地区, 分别为罗布斯塔(中粒种)咖啡和阿拉比卡(小粒种)咖啡<sup>[5,6]</sup>。咖啡因其独特的香气而受广大消费者喜爱, 其香气的组成及形成过程也是一个极其复杂的过程。迄今为止, 已经发现的香气成分达上千种, 而对其风味产生决定性作用的香气成分只有大约20种左右<sup>[7]</sup>。通常判断一杯咖啡的好坏与其风味品质是分不开的,

风味品质又分为香气和滋味两种不同的感官体验,所以对咖啡的品质控制需要从这两方面对其进行控制。

指纹图谱技术是指对物质进行适当处理后,采用一定的分析手段,得到的能够表示其化学特征的色谱图或光谱图<sup>[8-10]</sup>。作为一种对物质质量控制的方法,指纹图谱技术在对中药质量控制的应用已经较为成熟。指纹图谱技术涉及到许多方法,包括红外光谱法、紫外可见光谱法和拉曼光谱法等光谱法和高效液相色谱法、气相色谱法、全二维色谱法等色谱法<sup>[11-13]</sup>。其中以色谱法为主流,应用最为广泛。咖啡指纹图谱的研究和建立,对于提高咖啡质量、促进咖啡产业发展、研究咖啡的相关功效具有重要意义。董文江等<sup>[14]</sup>采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用仪(HS-SPME-GC/MS)和电子舌技术联合使用检测云南不同地区咖啡中气味和滋味化合物。HS-SPME-GC/MS的检测分析结果表明:不同地区烘焙豆的浅度、中度和深度样品分别鉴定出60、65和67种挥发性成分,随着烘焙度的增加,呋喃类、吡啶类和硫化物逐渐增加,酸类和呋喃酮物质逐渐减少。本文就以三种色谱指纹图谱技术(液相色谱、气相色谱和全二维色谱)在咖啡质量控制中的研究进展进行综述,为学者对咖啡的进一步研究提供一定的参考信息。

本文综述了咖啡的起源、分布、主要成分及风味特征,对三种色谱指纹图谱技术结合化学计量学在咖啡质量控制中的主要应用进行总结,分析目前该技术在咖啡质量控制中存在的问题,提出该技术在咖啡质量控制中未来的发展前景,为其后续的研究和利用提供理论参考。

## 1 咖啡的起源、分布、主要成分及风味品质特性

### 1.1 咖啡的起源与分布

咖啡起源于埃塞俄比亚和刚果地区,经阿拉伯地区传向世界各地,是世界范围内消费最多的饮料之一。目前,世界范围内被广泛栽培的咖啡品种分为小粒种咖啡(阿拉比卡)、中粒种咖啡(罗布斯塔)和大粒种咖啡(利比里亚)<sup>[15]</sup>。小粒种咖啡原产于非洲埃塞俄比亚,树形矮小,叶片小而尖,长椭圆形,叶缘有波纹,单节果实12~15个,浆果成熟时呈红色,其商业价值更高,占全球咖啡产销量的80%左右;中粒种咖啡原产自非洲刚果,树形开张,主干粗壮,叶片长椭圆形,较大,质软而薄,有光泽,叶缘有波纹,单节果实25~30个,成熟时橙红色、深红色或紫红色,因

其风味的杂味较重,所以其主攻速溶和罐装咖啡,其全球产销量约占20%左右;大粒种咖啡原产自非洲利比里亚,植株高大,枝条粗硬,叶片椭圆形或长椭圆形,厚硬而有光泽,叶缘波纹不明显,成熟时朱红色,因其口感较刺激,在世界范围内并不常见,仅有部分地区喜爱这种口味的咖啡<sup>[16]</sup>。世界范围内的咖啡产销大国有巴西、印度尼西亚、美国、日本和法国等。

### 1.2 咖啡中主要化学成分

咖啡香气形成的绝大部分是经过生咖啡豆的烘焙过程产生的,一些存在于生咖啡豆中的风味前体物在烘焙过程中会发生诸如美拉德反应和焦糖化反应等热降解反应。咖啡中化学成分分为挥发性成分和非挥发性成分<sup>[17]</sup>。其中非挥发性成分包括多糖、脂类化合物、碳水化合物、蛋白质、生物碱(咖啡因、葫芦巴碱)和绿原酸等风味前体物,这些化合物在烘焙过程中产生的系列挥发性风味物质,而这些物质对咖啡的风味品质至关重要;挥发性成分包括呋喃类、醛酮类、吡啶类、酚类化合物、有机酸等有机物,这些风味化合物大部分是通过生咖啡豆在烘焙过程中生成的,在某种程度上直接决定着咖啡品质的好坏<sup>[18]</sup>。美国精品咖啡协会(SCAA)公布的咖啡风味轮中将咖啡的香味分为三大类:第一类主要是2-糠基硫醇、三甲基吡嗪、葫芦巴内酯、2,3-丁二酮、苯乙醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2-氢)呋喃酮等糖褐变反应生成物;第二类主要是愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪等焦化过程生成物;第三类主要是沉香醇、大马酮、茴香醛、3-乙基-丁酸甲酯、3-异丁基-2-甲氧基吡嗪等发酵生成物。

### 1.3 指纹图谱技术在农产品质量控制中的应用

指纹图谱技术是指样品通过一定的前处理后,通过光谱或色谱技术得到能够代表该物质的化学特征的谱图<sup>[19]</sup>。其中光谱技术包括紫外-可见光谱、红外光谱、荧光光谱和拉曼光谱等,光谱技术的主要特点为几乎不需要对样品进行前处理,目前光谱指纹图谱技术已经被广泛应用于鉴别葡萄酒的起源及葡萄的品种、对肉制品质量的控制、农产品的溯源和掺假检测等领域。而色谱技术包括液相色谱、气相色谱、毛细管电泳和如今较热门的全二维色谱技术等,色谱技术因其分离效率高、分析速度快、检测灵敏度高、样品用量少、选择性好和自动化程度高等特点被广泛使用。目前色谱指纹图谱技术已经被广泛应用于果酒<sup>[20]</sup>、蟠桃鲜果

[21]、天然产物分离[22]和中药质量控制[23]等领域。

## 2 色谱指纹图谱技术在咖啡质量控制中的应用

### 2.1 常用色谱技术简介

#### 2.1.1 液相色谱法

液相色谱技术是指以液体作为流动相的色谱技术,通常分为高效液相色谱、超临界流体色谱、高效毛细管电泳和液相色谱-质谱联用技术等[24]。其中使用最多最广泛的是高效液相色谱技术,而高效液相色谱技术的优点是它可以结合不同的检测器以实现样品更好的分析。高效液相色谱的缺陷是它在分析时会出现未检测到的共出峰化合物,传统的液相色谱柱(硅胶材质)在强酸强碱或高温条件下也容易损坏。目前关于液相色谱技术在食品研究领域的应用都相继有不少文献报道。Li等[25]采用高效液相色谱和超快速液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱对普安茶中的嘌呤生物碱和多酚类物质的种类和含量进行测定和分析,结果表明,苦茶碱为普安茶中嘌呤生物碱的主要部分,同时其中还含有 $\beta$ 原花青素的二聚体、三聚体和单没食子酸盐的二聚体;Federica等[26]建立了一种新型的高效液相色谱-二极管阵列检测器方法来同时分析不同豆类中的14种多酚类化合物,并将多酚类物质含量与豆的种皮颜色和抗氧化性相联系,结果表明,深色种皮的豆子比浅色的豆子抗氧化性好,这也与其中的多酚类物质含量有关;Sylwia等[27]建立了一种简单高效的测定果汁中柚苷配基对映体的方法,即通过盐析协助液液萃取,然后在高效液相色谱(二极管阵列检测器)中检出,该方法的分析化合物的平均回收率为85.6%~97.1%。

#### 2.1.2 气相色谱法

气相色谱技术是以气体作为流动相,液体或固体作为固定相的色谱技术。气相色谱技术可以分为填充柱气相色谱、毛细管气相色谱、顶空气相色谱、裂解气相色谱和气相质谱联用技术[28]。气相色谱技术具有分离速度快、效率高和灵敏度高等优点。气相色谱仪也是诸多实验室最为常见的一种仪器。它由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、记录和数据处理系统、温控系统组成。发展至今,气相色谱仪可以同时进行多种物质的分析。目前,关于气相色谱技术已经被应用于新鲜水果的风味物质研究[29]、植物油中的微量组分的特征描述[30]、多叶蔬菜中的农药残留的检测[31]、区分葡萄酒的掺假与否[32]、测定牛初乳中的脂肪

酸的含量[33]、测定强化食品中的植物固醇的含量[34]等食品研究领域。气相色谱技术在分析复杂的样品时通常需要对其进行深度的清洗和分馏,以达到移除其中的不挥发的物质和其他存在于样品中有干扰作用的化学物质的目的。同时,在用于分析的样品应该是一个相对简单的化合物,以防止其进入分析系统中破坏色谱柱和检测器。

#### 2.1.3 全二维色谱法

全二维色谱技术是目前色谱技术发展领域较为热门的一种多维色谱分离技术[35],是建立在一维色谱技术的基础上的,将一维色谱技术进行相应的耦合,从而达到提高色谱技术的分离能力的目的。它的特点是能对复杂样品进行分离分析。传统一维色谱技术的局限性表现在对色谱柱的选择、分析系统的峰容量、检测化合物的能力等方面上。全二维色谱技术的优点在于它能增加峰容量(通常等于两个一维色谱的容量之和),然而这也暴露了使用它的缺点,即达到最大峰容量时通常需要很大的时间跨度。在实际应用中,全二维气相色谱技术使用的又是最为广泛的。Federico等[36]建立了一种采用全二维气相色谱-质谱联用技术来研究红茶挥发性成分中化学物质的方法,通过这种方法建立的指纹图谱能对红茶进行高度的化学质量特征评价;Magdalena等[37]通过顶空固相微萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱技术对不同蓝色忍冬属植物的浆果中的萜烯化合物的轮廓进行分析,实验结果表明其中含有44类萜烯类化合物;Yan等[38]建立了一个新的在线的全二维液相色谱分析法来分离极端环境中的细胞毒性真菌的代谢产物,这种方法的优点在于它能分析代谢产物的组成,还能优化预处理过程的分离条件。

#### 2.1.4 色谱指纹图谱的构建方法

色谱指纹图谱的构建方法包括高效液相色谱指纹图谱技术、气相色谱指纹图谱技术、毛细管电泳指纹图谱技术等,其中高效液相色谱指纹图谱技术和气相色谱指纹图谱技术在食品质量控制中的应用更为广泛。指纹图谱的构建主要包括以下几方面,指纹图谱获取方法学研究、指纹图谱鉴别方法学研究、指纹图谱中组分筛选及检测方法学研究和指纹图谱组效学研究等方面。Naiara等[39]采用高效液相色谱(紫外吸收检测器)指纹图谱技术和化学计量学方法对水果提取物和水果加工产品的特征进行分析,以实现对这些产品的分类和掺假与否的判定,该方法的检出限低于0.16 mg/L,线性回归系数高于0.995,相对标准偏差低于6.8%,相对误差低于11%;Aadil等[40]采用高效液相色谱法(二极管阵列检测器和荧光检测器)来获取七个橄榄品种鲜榨的140种特级初榨橄榄油的指纹

信息进行记录和统计学分析,以达到对橄榄品种身份验证的目的。宁井铭等<sup>[8]</sup>采用气相色谱技术建立普洱熟茶 7572 中挥发性物质的指纹图谱,该方法可以实现对 7572、7692 和 7452 普洱熟茶的鉴别。

### 2.1.5 化学计量学方法在指纹图谱研究中的应用

化学计量学方法在咖啡质量控制应用中研究广泛,通常包括实验设计和条件优化、实验测量数据的前处理、变量选择和变量压缩、模式识别和多元校正方法等。在构建指纹图谱的过程中,由于咖啡样品化学组分的复杂性,仪器测定会受到外界环境和实验条件的干扰而影响结果的准确性,通常需要优化实验条件以达到结果可靠,如采用全因子设计、中心组合设计、响应曲面优化和 Doehlert 设计等<sup>[41]</sup>。光谱和色谱指纹图谱数据通常会出现保留时间漂移、样品颗粒大小等因素的干扰,因此需要前处理校正技术来进行处理,如相关优化翘曲、动态时间翘曲、标准正规变换、多远散射校正及导数处理等方法。模式识别方法包括有监督和无监督模式识别方法,可用于不同产区、品种、加工方法等来源样品的分类,在二维或三维空间投影图上可视样品的空间分布,同时也可建立稳健的数学模型实现对未知样品的预测;此外,通过建立多元校正预测模型如偏最小二乘回归、人工神经网络、最小二乘支持向量回归等方法定量预测样品中化学指标的含量,具有广阔的应用前景<sup>[42]</sup>。

## 2.2 色谱指纹图谱技术在咖啡质量控制中的研究

### 2.2.1 液相色谱技术

液相色谱技术在咖啡质量控制中的应用主要体现在高效液相色谱技术、超高效液相色谱技术、液相色谱-质谱联用技术。液相色谱技术能有效的检测咖啡中的碳水化合物、蛋白质、酚类化合物、咖啡因和绿原酸等化学物质,能提供咖啡中主要化学物质的详细的化学信息。Diego 等<sup>[43]</sup>采用高效液相色谱(安培检测器和紫外吸收检测器)对咖啡样品中的碳水化合物进行分析,从而判断出烘焙咖啡和咖啡粉中的掺假成分;Belguidoum 等<sup>[44]</sup>采用高效液相色谱(紫外吸收检测器)分析阿尔及利亚市场的 16 种咖啡样品中的酚类化合物和咖啡因含量测定,结果表明这些咖啡提取物中的多酚和咖啡因的含量为  $12.37 \pm 0.55 \sim 200.08 \pm 6.47$  mg/mL、 $38.00 \pm 1.89 \sim 136.00 \pm 6.45$  mg/mL; Ana 等<sup>[45]</sup>检测一种高效液相色谱(紫外吸收检测器)快速测定生咖啡豆提取液中的绿原酸方法的性能,实验结果表

明咖啡样品中总绿原酸浓度为 32.24%~52.65% m/m; Donatella 等<sup>[46]</sup>通过液相色谱-紫外检测器测定烘焙咖啡粉和冲泡咖啡中的生物胺含量,结果表明咖啡冲泡效果能明显降低其中生物胺含量。

Charlotte 等<sup>[47]</sup>采用液相色谱质谱联用技术和高效液相色谱技术测定不同加工条件下的商业咖啡中的绿原酸的种类和含量,结果表明随着咖啡豆烘焙程度的不同,每 200 mL 咖啡中的绿原酸含量在 27.33~121.25 mg; Tie 等<sup>[48]</sup>使用超高效液相色谱-高分辨率质谱对市场上咖啡的低聚糖性能进行分析,并将分析结果应用于咖啡粉的掺假中,结果表明商业咖啡粉中大米和大豆的掺杂物低至 5%; Bewketu 等<sup>[49]</sup>采用超高效液相色谱-质谱联用技术检测来自埃塞俄比亚不同地区的 100 种生咖啡豆中的酚类物质含量,并以此判断这些咖啡豆的地理起源,结果表明,3-咖啡酰奎宁酸和 4,5-二氧咖啡酰奎宁酸的浓度不同分别是西北和东部地区咖啡豆的特征判别化合物,3,5-二氧咖啡酰奎宁酸和 4,5-二氧咖啡酰奎宁酸含量比的不同是判别西部地区咖啡豆(除了金马 B 地区)的特征化合物,4,5-二氧咖啡酰奎宁酸和 3,4-二氧咖啡酰奎宁酸含量比的不同是判别南部地区咖啡豆的特征化合物。

### 2.2.2 气相色谱技术

气相色谱技术在咖啡质量控制中的应用主要为气相色谱技术和气相色谱质谱联用技术。气相色谱技术通常能对挥发性化合物进行识别和特征描述。咖啡中含有诸多的挥发性物质,而这些物质又决定着咖啡风味好坏的。气相色谱技术在咖啡挥发性物质的研究中起着不可或缺的作用。Deborah 等<sup>[50]</sup>建立了一种对意大利特浓咖啡中的掺假成分(阿拉比卡/罗布斯塔)进行鉴定的方法,即通过气相色谱法(火焰离子化检测器)测得样品中咖啡豆醇和 16-O-甲基咖啡醇的峰值比率,进而确定该混合咖啡中掺假成分; Davide 等<sup>[51]</sup>采用三种采样方法(搅拌棒微萃取咖啡、顶空固相微萃取法萃取咖啡粉和咖啡)结合气相色谱技术来分析咖啡样品中影响咖啡杯品的感官性状化学成分,实验数据表明这三种采样方法提供的区别样品的信息是相同的; Guadalupe 等<sup>[52]</sup>采用气相色谱质谱联用技术来测定烘焙咖啡中的多环芳香烃,该方法的检出限为 0.85~39.32 ng/mL; Meike 等<sup>[53]</sup>采用静态顶空气相色谱-质谱联用技术来分析不同储藏条件对软包装咖啡中的香气成分的影响,结果表明,软包装咖啡在 4 °C 下储存比在室温下储存的香气成分演变效果更好。

Giovanni 等<sup>[54]</sup>通过顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术来测定咖啡(咖啡机制作的)中 10 种主要香气成分来优化咖啡机的参数设置,结果表明,咖啡

机的温度和压力参数设置分别为 92 ℃和 9 bar 时,制作的咖啡具有最好的风味品质; Maryam 等<sup>[55]</sup>建立了一种基于顶空液相微萃取气相色谱-质谱联用技术检测咖啡样品中呋喃类化合物的方法,并通过响应面分析优化顶空液相微萃取参数设置,结果表明该方法的具有良好的线性关系 ( $R^2>0.99$ ),最低检测量和定量限度分别为 0.02~10 ng/g 和 0.06~39 ng/g; Catarina 等<sup>[56]</sup>采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术分别对咖啡粉和浓缩咖啡中的 113 和 105 中挥发性物质进行分析,通过数据分析得知,呋喃和吡咯类化合物在浓缩咖啡中的含量更多,而吡啶和酮类化合物在咖啡粉中的含量更多,低烘焙速度更易于吡啶类化合物的形成,中、高烘焙速度易于酮类化合物的形成。

### 2.2.3 全二维色谱技术

全二维色谱技术在咖啡质量控制中的应用主要为全二维气相色谱技术及其质谱联用技术。全二维气相色谱技术在咖啡质量控制中的应用主要为分析咖啡中复杂的化合物的化学构成。通常全二维气相色谱需要在二维系统窄峰宽快速的采样率,所以它的检测器一般为火焰离子化检测器和飞行时间检测系统。在处理一些复杂大分子化合物时,火焰离子化检测器是更好的选择。Danielle 等<sup>[57]</sup>采用全二维气相色谱飞行时间质谱技术对烘焙咖啡豆中的 44 种目标挥发性物质进行分析,并以全二维气相串联色谱分析的结果作参照以此来确认该方法的可靠性; Peter 等<sup>[58]</sup>采用提高分辨率的全二维气相色谱技术应用于对咖啡挥发性物质的分析,该方法能很好的对一维和二维温度系统进行调控,同时采用了分流系统使得该仪器在二维系统里有很高的分辨率; Sung 等<sup>[59]</sup>采用气相色谱-气味测定法和全二维气相色谱技术(火焰离子化检测器)对白酒和咖啡中的刺激性的挥发性物质进行分析,这种方法成功的揭示了在白酒和咖啡的气味概要里有大范围的挥发性成分存在,其中 2-甲基 2-丁烯醛、2-甲氧甲基呋喃、二甲基三硫化物、2-乙基-5-甲基-吡嗪、2-辛烯醛、2-呋喃吡咯甲醛、3-巯基-3-甲基-1-丁醇、2-甲氧基-3-(2-十九烷)-吡嗪、2-呋喃甲醇、异戊酸被认为是造成咖啡刺激性气味的化合物。全二维色谱技术在咖啡质量控制中的应用还不够全面,需要后续学者对其有进一步的研究与开发利用。

## 3 前景与展望

3.1 在过去的十几年里,色谱指纹图谱技术在食品研究领域得到飞速发展。到目前为止,有大量的研究报告报导关于这三种色谱技术(液相色谱技术、气相色谱技术、全二维色谱技术)在食品分析中的应用。近

年来,我国将色谱技术应用于食品研究领域的高水平研究成果越来越多,在原创性研究方面也展示出相当大的潜力,特别是在新型色谱柱材料、样品前处理技术和色谱条件优化等方面。

3.2 色谱指纹图谱技术相较于其它指纹图谱技术也存在一定的缺陷,如:色谱指纹图谱技术所需要的费用比其他的方法多、色谱技术对样品在固定相和流动相之间的分配系数和吸附能力有一定的要求、任何不恰当的处理都会导致样品的损坏和损失等。其中液相色谱指纹图谱技术和气相色谱指纹图谱技术又有各自的局限性。液相色谱的定性能力较弱、在分析样品时需要大量的有机试剂(其中有些具有毒性);气相色谱技术只能分析大约 20%的有机物质、在面对一些高沸点样品时它需要进行酯化和前处理来降低它的沸点。

3.3 色谱指纹图谱技术在咖啡质量控制中已有广泛应用,在实际应用中通常需要将其与化学计量学结合。在色谱指纹图谱技术应用于咖啡质量控制中,需要根据所检测咖啡中物质的属性来选择合适的色谱分离技术。在色谱技术今后发展上,我们要做到的是选用合适的试验设计进行样品分离过程,对色谱指纹图谱技术进行适当的预处理,优化试验提取过程,提高色谱技术的灵敏度、分辨率、选择性和精确度,增加数据处理系统对结果的关键的验证过程等。随着食品相关领域科技的不断发展,将会有更多的创新性的色谱技术和仪器出现,进一步推动色谱指纹图谱技术在咖啡质量控制中的应用。该技术不仅可用于咖啡及其系列产品的品质控制方面,亦可推广延伸至其它大宗农产品中,通过寻找有效组分的图谱和生物活性间的组效关系来指导新的功能产品研发,具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Heimbach J T, Marone P A, Hunter J M, et al. Safety studies on products from whole coffee fruit [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(8-9): 2517-2525
- [2] Esquivel P, Jiménez V M. Functional properties of coffee and coffee by-products [J]. Food Research International, 2012, 46(2): 488-495
- [3] Liang W L, Mun W C, Philip C, et al. Coffee fermentation and flavor-An intricate and delicate relationship [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 182-191
- [4] Magdalena J S, Stanisz E, Maria P D P. Relationship between antioxidant capacity, chlorogenic acids and elemental composition of green coffee [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 73: 243-250
- [5] 李学俊,崔文瑞,杜华波,等.小粒种咖啡的主要成分及功能

- 分析[J].热带农业科学,2016,36(6):71-75
- LI Xue-jun, CUI Wen-rui, DU Hua-bo, et al. Analysis on major components and function of coffee Arabica [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2016, 36(6): 71-75
- [6] 于淼,董文江,胡荣锁,等.海南兴隆地区不同烘焙度咖啡豆的滋味特性研究[J].现代食品科技,2017,33(4):1-8
- YU Miao, DONG Wen-jiang, HU Rong-suo, et al. Characterization of taste properties of coffee beans from xinglong, hainan province roasted to different degrees [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(4): 215-221
- [7] 周斌,任洪涛.不同产地咖啡豆香气成分分析[J].食品研究与开发,2016,37(2):128-132
- ZHOU Bin, REN Hong-tao. Analysis of aroma components of coffee from different habitats [J]. Food Research and Development, 2016, 37(2): 128-132
- [8] 宁井铭,张正竹,宛晓春.基于气相色谱技术的普洱熟茶7572挥发性物质指纹图谱建立及应用[J].食品与发酵工业,2016,42(10):176-183
- NING Jing-ming, ZHANG Zheng-zhu, WAN Xiao-chun. Establishing fingerprints of volatile substances of 7572 Puér ripe tea based on gas chromatography technology [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(10): 176-183
- [9] 刘英,吴曙光,尹州,等.指纹图谱技术在茶叶研究上的应用[J].茶叶科学,2013,33(1):13-20
- LIU Ying, WU Shu-guang, YIN Zhou, et al. Application of fingerprint technique in tea research [J]. Journal of Tea Science, 2013, 33(1): 13-20
- [10] 朱潘炜,刘东红,黄伟,等.指纹图谱技术在食品品质检测中的应用[J].粮油加工,2008,6:125-128
- ZHU Pan-wei, LIU Dong-hong, HUANG Wei, et al. Application of fingerprint technique on food quality detection [J]. Cereals and Oils Processing, 2008, 6: 125-128
- [11] 戴静波.气相色谱指纹图谱在中药质量控制中的应用[J].浙江中西医结合杂志,2011,21(2):125-127
- DAI Jing-bo. Application of gas chromatography fingerprint on quality control of traditional Chinese medicine [J]. Zhejiang Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, 2011, 21(2): 125-127
- [12] 董文江.指纹图谱技术结合化学计量学在某些食品和中药样品质量控制中的应用[D].南昌:南昌大学,2013
- DONG Wen-jiang. Study on the quality control of some food and traditional Chinese medicine samples by the application of fingerprints and chemometrics [D]. Nanchang: Nanchang University, 2013
- [13] 马丽娜,张岩,陶遵威.色谱分析技术在中药指纹图谱研究中的应用[J].药物评价研究,2012,35(1):58-62
- MA Li-na, ZHANG Yan, TAO Zun-wei. Application of chromatographic analysis in study on Chinese materia medica fingerprint [J]. Drug Evaluation Research, 2012, 35(1): 58-62
- [14] 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
- [15] 董文江,张丰,赵建平,等.云南地区烘焙咖啡豆的风味指纹图谱研究[J].热带作物学报,2015,36(10):1903-1911
- DONG Wen-jiang, ZHANG Feng, ZHAO Jian-ping, et al. Application of electronic nose system coupled with HS-SPME-GC/MS for characterization of aroma fingerprint of roasted coffee beans from different cultivation regions in Yunnan province [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2015, 36(10): 1903-1911
- [16] 董云萍,周泉发,孙燕.咖啡栽培实用技术[M].北京:中国农业出版社,2011
- DONG Yun-ping, ZHOU Quan-fa, SUN Yan. Practical technology for coffee cultivation [M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2011
- [17] Sunarharum W B, Williams D J, Smyth H E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective [J]. Food Research International, 2014, 62(8): 315-325
- [18] 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
- [19] 姚云平,李昌模,刘慧琳,等.指纹图谱技术在植物油鉴定和掺假中的应用[J].中国油脂,2012,37(7):51-54
- YAO Yun-ping, LI Chang-mo, LIU Hui-lin, et al. Application of fingerprint technique in identification and adulteration of vegetable oil [J]. China Oils and Fats, 2012, 37(7): 51-54
- [20] 方玲玲,肖作兵,牛云蔚,等.指纹图谱技术在果酒中的应用[J].食品工业科技,2012,33(2):415-422
- FANG Ling-ling, XIAO Zuo-bing, NIU Yun-wei, et al. Applications of fingerprint technology in fruit wine [J].

- Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(2): 415-422
- [21] 王鹏,田洪磊,张海轮,等.基于GC-MS结合化学计量学方法的蟠桃鲜果指纹图谱的构建及应用[J].现代食品科技,2016,32(5):258-263  
WANG Peng, TIAN Hong-lei, ZHANG Hai-lun, et al. Development of a chromatographic fingerprint for fresh flat peach by GC-MS combined with chemometric methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(5): 258-263
- [22] 顾铭,苏志国.高速逆流色谱用于天然产物分离和指纹图谱构建[J].生物加工过程,2003,1(2):59-62  
GU Ming, SU Zhi-guo. Application of high-speed counter-current chromatography on separation of natural products and development of fingerprint [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2003, 1(2): 59-62
- [23] 任非,智丽敏,付颖,等.中药指纹图谱色谱技术及其在质量控制中的应用与研究[J].河北医药,2010,32(21):3075-3078  
REN Fei, ZHI Li-min, FU Ying, et al. Application of fingerprints on the quality control of Traditional Chinese Medicine [J]. Hebei Medicinal Journal, 2010, 32(21): 3075-3078
- [24] 阳仲斌,李甲枚,李伟,等.色谱技术在农药残留检测中的应用综述[J].现代农业科技,2016,14:114-117  
YANG Zhong-bin, LI Jia-mei, LI Wei, et al. Review on application of chromatographic technique to detect of pesticide residues [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2016, 14: 114-117
- [25] Li Y F, Ouyang S H, Chang Y Q, et al. A comparative analysis of chemical compositions in *Camellia sinensis* var. *puanensis* Kurihara, a novel Chinese tea, by HPLC and UFLC-Q-TOF-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2017, 216: 282-288
- [26] Federica G, Giovanni C, Massimo R, et al. Determination of fourteen polyphenols in pulses by high performance liquid chromatography-diode array detection (HPLC-DAD) and correlation study with antioxidant activity and colour [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 689-697
- [27] Sylwia M, Ewelina K. Fast, simple and efficient salting-out assisted liquid-liquid extraction of naringenin from fruit juice samples prior to their enantioselective determination by liquid chromatography [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 227-234
- [28] 曹环礼.气相色谱技术的研究进展及其应用[J].广东化工,2009,36(8):100-101  
CAO Huan-li. Research progress and application of gas chromatography technology [J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(8): 100-101
- [29] Francisco J C, José M M, María J R M. Assessing a traceability technique in fresh oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) with an HS-SPME-GC-MS method. Towards a volatile characterisation of organic oranges [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1930-1938
- [30] Giorgia P, Laura B, Marco B, et al. Characterisation of minor components in vegetable oil by comprehensive gas chromatography with dual detection [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 730-738
- [31] Yang F, Md P A, Nusrat B, et al. Determination of pesticide residues in leafy vegetables at parts per billion levels by a chemometric study using GC-ECD in Cameron Highlands, Malaysia [J]. Food Chemistry, 2017, 224: 55-61
- [32] Angelika Z, Erwin W, Henryk H J, et al. Differentiation of wines according to grape variety and geographical origin based on volatiles profiling using SPME-MS and SPME-GC/MS methods [J]. Food Chemistry, 2016, 213: 714-720
- [33] Yurchenko S, Sats A, Poikalainen V, et al. Method for determination of fatty acids in bovine colostrum using GC-FID [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 117-122
- [34] Samantha D, Norbert S, Saman B, et al. Rapid measurement of phytosterols in fortified food using gas chromatography with flame ionization detection [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 570-576
- [35] Sandra R R, Leandro W H, Sanja R, et al. Detection of extraction artifacts in the analysis of honey volatiles using comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 1828-1833
- [36] Federico M, Chiara C, Cecilia C, et al. Black tea volatiles fingerprinting by comprehensive two-dimensional gas chromatography-Mass spectrometry combined with high concentration capacity sample preparation techniques: Toward a fully automated sensomic assessment [J]. Food Chemistry, 2017, 255: 276-287
- [37] Magdalena K, Tomasz C, Renata J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for determination of the terpenes profile of blue honeysuckle berries [J]. Food Chemistry, 2014, 152(2): 88-93
- [38] Yan X, Wang L J, Wu Z, et al. New on-line separation workflow of microbial metabolites via hyphenation of analytical and preparative comprehensive two-dimensional liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1033: 1-8

- [39] Naiara P M, Alex V, Sergio B, et al. Characterization, classification and authentication of fruit-based extracts by means of HPLC-UV chromatographic fingerprints, polyphenolic profiles and chemometric methods [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 29-38
- [40] Aadil B, Santiago M R, María G R, et al. Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 245-255
- [41] Tistaert C, Dejaegher B, Heyden Y V. Chromatographic separation techniques and data handling methods for herbal fingerprints: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 690(2): 148-161
- [42] Karoui R, Downey G, Blecker C. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: A tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their molecular structure-quality relationships- A review [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 6144-6168
- [43] Diego S D, Elis D P, Julia E D A, et al. Detection of roasted and ground coffee adulteration by HPLC by amperometric and by post-column derivatization UV-Vis detection [J]. *Food Chemistry*, 2014, 146: 353-362
- [44] Belguidoum K, Amira G H, Boulmouk Y, et al. HPLC coupled to UV-vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4): 1314-1320
- [45] Ana P G, Christine F, Liang N J, et al. Performance review of a fast HPLC-UV method for the quantification of chlorogenic acids in green coffee bean extracts [J]. *Talanta*, 2016, 154: 481-485
- [46] Donatella R, Spizzirri U G, Ortensia I P, et al. Brewing effect on levels of biogenic amines in different coffee samples as determined by LC-UV [J]. *Food Chemistry*, 2015, 175: 143-150
- [47] Charlotte E M, Maria J O C, Donald S M, et al. The effect of processing on chlorogenic acid content of commercially available coffee [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3335-3340
- [48] Tie C, Hu T, Zhang J L, et al. Novel identification strategy for ground coffee adulteration based on UPLC-HRMS oligosaccharide profiling [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 1046-1049
- [49] Bewketu M, Mesfin R A, Bhagwan S C, et al. Profiling of phenolic compounds using UPLC-MS for determining the geographical origin of green coffee beans from Ethiopia [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2016, 45: 16-25
- [50] Deborah P, Emanuele B, Michele B, et al. Authentication of Italian Espresso coffee blends through the GC peak ratio between kahweol and 16-O-methylcafestol [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 1569-1574
- [51] Davide B, Erica L, Chiara C, et al. Coffee aroma: Chemometric comparison of the chemical information provided by three different samplings combined with GC-MS to describe the sensory properties in cup [J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 218-226
- [52] Guadalupe M G M, Elisa A B M, Mario A M T, et al. Validation of analytical conditions for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2016, 197: 747-753
- [53] Meike B, Timon H, Christine W, et al. Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(2): 480-483
- [54] Giovanni C, Manuela C, Gloria C, et al. Optimization of espresso machine parameters through the analysis of coffee odorants by HS-SPME-GC/MS [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 1127-1133
- [55] Maryam C, Abdorreza M, Maryam H. Optimization and application of headspace liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of furanic compounds in coffee using response surface methodology [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 108(2): 46-52
- [56] Catarina P, Trinidad P, Adriana F, et al. Furans and other volatile compounds in ground roasted and espresso coffee using headspace solid-phase microextraction: Effect of roasting speed [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 91(3): 233-241
- [57] Danielle R, Robert S, Peter T, et al. Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054: 57-65
- [58] Peter Q T, Giorgia P, Lanfranco C, et al. Enhanced resolution comprehensive two-dimensional gas chromatography applied to the analysis of roasted coffee volatiles [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(43): 7301-730
- [59] Sung T C, Graham T E, Philip J M. Identification of potent



odourants in wine and brewed coffee using gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-

dimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(42): 7487-7498

