

陆羽霜, 施政廷, 杨震南. SPME-GC-MS 结合多元统计方法探究冷萃与热萃对咖啡萃取液香气的影响 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(24): 79-86. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020257

LU Yushuang, SHI Zhengting, YANG Zhennan. Effects of Cold and Hot Brew on the Aroma of Coffee Extract by SPME-GC-MS Combined with Multivariate Statistical Method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(24): 79-86. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020257

· 研究与探讨 ·

SPME-GC-MS 结合多元统计方法探究冷萃与热萃对咖啡萃取液香气的影响

陆羽霜*, 施政廷, 杨震南

(杭州味全食品有限公司, 浙江杭州 310018)

摘要: 为研究不同咖啡豆经冷萃和热萃后的香气差异, 以及香气感官描述与香气物质之间的相关性, 本研究以云南和西达摩咖啡豆为原料, 分别进行冷萃和热萃, 再通过固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对其萃取液的香气成分进行测定, 同时进行香气感官评价, 最后通过多元统计分析方法找出对感官描述有重要贡献的香气物质。结果表明, 在 4 种不同的咖啡萃取液中, 共有 69 种挥发性成分被鉴定出, 其中有 39 种物质的气味活性值 (OAV) >1, 冷萃中大部分的挥发性物质含量高于热萃, 热萃中含量高于冷萃的物质为 4-乙基愈创木酚、2,4-二叔丁基苯酚和对乙烯基愈创木酚; 在香气感官评价上, 冷萃的青香、果香、坚果香得分都明显高于热萃, 而热萃的熏烤香得分高于冷萃; 4-乙基愈创木酚和对乙烯基愈创木酚对熏烤香贡献较大, 己醛则对青香贡献率较大, 异戊酸甲酯、2-正丁基呋喃、壬酸乙酯和丁酸乙酯对果香贡献率较大, 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪对坚果香贡献率较大。本研究为探索冷萃与热萃咖啡萃取液的香气品质提供了数据参考。

关键词: 固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术, 多元统计分析方法, 冷萃, 热萃, 香气物质

中图分类号: TS273

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)24-0079-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020257



本文网刊:

Effects of Cold and Hot Brew on the Aroma of Coffee Extract by SPME-GC-MS Combined with Multivariate Statistical Method

LU Yushuang*, SHI Zhengting, YANG Zhennan

(Hangzhou Wei Quan Foods Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study aimed to explore the differences in aroma between cold and hot brewed coffee beans, and the correlation between sensory descriptions and aroma compounds. Yunnan and Sidamo coffee beans were used as raw materials, and cold and hot brewing were conducted separately. The aroma components of the extracted liquid were determined by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). Meanwhile, sensory evaluation was also conducted. Multivariate statistical analysis was used to identify the aroma compounds that made significant contributions to sensory descriptions. The results showed that a total of 69 volatile compounds were identified in the four different coffee extracts, of which 39 had odor activity values (OAV) >1. The content of most volatile compounds was higher in cold brewing than in hot brewing, while 4-ethyl guaiacol, 2,4-di-tert-butylphenol, and p-vinyl guaiacol were higher in hot brewing than in cold brewing. In terms of sensory evaluation, the scores for green aroma, fruity aroma, and nutty aroma were significantly higher in cold brewing than in hot brewing, while the score for smoky aroma was higher in hot brewing. 4-ethyl guaiacol and p-vinyl guaiacol contributed significantly to smoky aroma, while hexanal contributed significantly to green aroma. Methyl isovalerate, 2-butylfuran, ethyl nonylate, and ethyl butyrate contributed significantly to fruity aroma, and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine contributed significantly to nutty aroma. This study provides valuable data for exploring the aroma quality of cold and hot brewed coffee extracts.

收稿日期: 2023-02-23

作者简介/通信作者*: 陆羽霜 (1995-), 女, 硕士研究生, 中级工程师, 研究方向: 饮料感官与香气, E-mail: 540215337@qq.com。

Key words: solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry technology; multivariate statistical analysis; cold brew; hot brew; aroma components

咖啡作为仅次于水的第二大最常饮用的饮料,在70多个国家均有种植,具有广阔的市场和较高的经济价值^[1],因其独特且宜人的风味受到消费者的欢迎。而咖啡的风味质量主要由化学成分决定,包括有助于香气特性的挥发性化合物和影响味道的非挥发性化合物。这些风味化合物会受到许多复杂因素的显著影响,如加工方法、烘焙程度和冲泡方法^[2]。

近年来,冲泡过程作为最接近咖啡消费的最后一步,越来越引起食品制造商的兴趣。提取参数对咖啡的感官品质和风味感知起着关键作用,如咖啡粉粒度、提取时间、温度和压力^[3]。按冲泡温度分为经典热冲泡咖啡和最近较为流行的冷冲泡咖啡。一般来说,高温增加了水分子的动能,这有利于化合物从咖啡粉浸出。同时,高温会影响咖啡中挥发性化合物的释放,从而改变感官感知^[4]。

气相色谱-质谱法(GC-MS)常被用于检测和鉴定不同咖啡不同处理条件下的挥发性化合物,固相微萃取(SPME)的优势为样品使用量少且处理简单以及可对食品中释放的挥发物进行实际测量,当两者结合使用时,SPME-GC-MS是分析来自咖啡基质中顶空释放香气的有效技术^[5]。苏雨馨^[6]通过GC-MS对咖啡冷萃和热萃后的香气物质进行了比较与分析。朱晓红^[7]对不同萃取温度下的哥伦比亚咖啡萃取液进行了香气物质分析,三种萃取温度萃取液的香气成分基本一致,含量有所不同。Córdoba等^[8]通过对哥伦比亚中等烘焙度的阿拉比卡冷萃咖啡和热萃咖啡挥发物的对比研究,发现冷萃咖啡的总味喃和吡喃丰度高于热萃咖啡。在以往的感官研究中,也经常报道热萃咖啡和冷萃咖啡之间存在显著差异^[3,9]。但到目前为止,国内外关于导致热萃咖啡和冷萃咖啡之间感官差异的化合物的研究报道非常有限。

香气是决定咖啡品质最重要的关键因素之一,然而目前关于咖啡香气的研究较多关注于不同产地或品种之间的比较,以及冷萃与热萃间香气成分差异的相关报道较少。本研究的目的是通过固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)和气味活性值(OAV)计算比较热萃咖啡和冷萃咖啡中的芳香活性化合物,再结合多元统计分析将感官品评得分和香气物质含量结合起来,首次探讨了西达摩和云南咖啡豆经冷萃和热萃后不同香气成分与感官属性之间的潜在相关性,旨在为冷萃与热萃咖啡萃取液的研究开发、改进与应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

西达摩/云南咖啡豆(2022) 由广东顺大食品有限公司统一烘焙,中深度烘焙并密封保存于牛皮纸单

向阀包装袋中;1,2-二氯苯(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司产品;正构烷烃(C8~C40 标准品) 上海创赛科技有限公司产品。

TRACE 1310-TSQ 9000 气相色谱-质谱联用仪 美国 Thermo Scientific 公司;萃取头(50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷) 美国 Supelco 公司;PRE 1 Z 咖啡豆烘焙机 德国 Probat 仪器公司;VTA-6S3 咖啡豆研磨机 德国 MAHLKONIG 仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 冷萃方法:30 g 样品研磨粉,使用60 g 0 ℃ 水浸湿后,以每3秒1滴的速度来冰滴萃取6小时。热萃方法:94±2 ℃ 萃取10 min。豆水比1:9(w:w)。参考工业加工,将热萃和冷萃咖啡稀释至2%总溶解固体(TDS)进行感官和随后的仪器分析。每个实验重复三次咖啡制备。

1.2.2 香气成分测定 顶空固相微萃取条件:将处理好的咖啡萃取液样品5 mL 转移到20 mL 的专用样品瓶中,然后加盖密封。将样品在60 ℃ 下平衡40 min,然后在相同温度下萃取吸附30 min;将挥发性化合物解吸5分钟,然后通过分流进样(进样口温度250 ℃;分流比5:1)进样到GC-MS系统中。

气相色谱条件:在TG-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)上进行分离。氦气以1 mL/min 的恒定流速用作载气。升温程序:40 ℃ 保持5 min,以1 ℃/min 升至90 ℃,再以3 ℃/min 升温至110 ℃,最后以8 ℃/min 升至210 ℃,保持10 min。

质谱条件:以电子碰撞(EI)电离模式(70 eV)运行,扫描范围为35~450 m/z;传输线温度设置为240 ℃;离子源温度设置为280 ℃。所有样品均用GC-MS 随机分析。

定性定量方法:根据文献[10-14],通过与谱库(NIST 14.0)检索比较,选择匹配度大于80%的物质;相同色谱条件下,用C8~C40的正构烷烃对各化合物的保留指数(RI)进行计算,并与现有数据库数据比较。

$$RI = 100n + 100 \times \left(\frac{RT_{(x)} - RT_{(n)}}{RT_{(n+1)} - RT_{(n)}} \right) \quad \text{式(1)}$$

式中:RI 为待测物质保留指数;n 表示待测物质的碳数;RT_(x) 为待测物质的保留时间;RT_(n) 为待测物质流出前正构烷烃的保留时间;RT_(n+1) 为待测物质流出后正构烷烃的保留时间。

结合各色谱峰的峰面积进行香气相对含量分析,并根据检测出的各香气成分峰面积与内标(1,2-二氯苯)峰面积的比值进行相对定量。

1.2.3 挥发性风味成分的 OAV 值计算 OAV 按式 (2) 计算:

$$OAV_i = \frac{C_i}{OT_i} \quad \text{式 (2)}$$

式中: C_i 表示挥发性成分的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); OT_i 表示任一组分在水中的香气阈值 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

1.2.4 感官特征评价 感官评价在室温下进行。咖啡样品从冰箱中取出, 室温下放置至 $20\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ 进行品尝。由 10 名专业训练的不分年龄、性别的咖啡品鉴师 (Q grader) 评估热萃和冷萃咖啡的香气感官属性强度。根据文献 [9] 并结合实际形成咖啡的香气感官描述评价, 最终确定的词汇包括: 青香、坚果香、爆谷物香、熏烤香、果香、焦甜香, 强度评分范围为 1~9 分。

1.3 数据处理

利用 NIST 14 标准质谱库结合赛默飞质谱数据处理系统对各化合物进行检索, 通过匹配度并参照相关文献 [2-5] 报道综合确定其化学成分; 使用 SPSS 进行显著性检验; 使用 Excel 进行数据分析和绘制感官雷达图; 通过 SIMCA 14.1 和 Origin Pro 9.0 软件进行偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA) 和热图聚类分析, 可视化热萃和冷萃咖啡的差异。

2 结果与分析

2.1 冷萃与热萃对咖啡挥发性物质的影响

2.1.1 冷萃与热萃咖啡挥发性物质的种类、含量及 OAV 值 如表 1 所示, 在冷萃与热萃咖啡液中共鉴定出 69 种挥发性化合物, 包括呋喃类化合物 13 种, 酮类化合物 10 种等, 吡嗪类化合物 9 种, 醛类化合物 8 种, 酯类化合物 6 种, 酚类化合物 6 种, 吡咯类化合物 6 种, 吡啶类化合物 4 种及 7 种其他类化合物。为了进一步评价香气化合物对咖啡风味谱的贡献, 测定了 OAV 值。一般认为, 当挥发性化合物的 $OAV \geq 1$ 时对整体香气的贡献较大, 挥发性化合物的 $OAV > 10$ 时则被确定为重要香气成分^[15]。由表 1 可知, 咖啡萃取液中共有 39 种挥发性化合物的浓度均超过了各自的阈值, 即 $OAV > 1$ 。

呋喃类化合物是 4 种咖啡萃取液中种类及含量最多的物质, 主要是由碳水化合物在咖啡烘烤热降解时形成以及在脂质热氧化过程中通过硫胺素的降解和核苷酸的分解形成^[16]。由表 1 可知, 在西达摩和云南这两种咖啡豆萃取中, 冷萃中的呋喃类化合物总含量均高于热萃中的含量, 约为 1.5 倍, $X\text{-Cold}$ (474.38 mg/kg) $> X\text{-Hot}$ (348.83 mg/kg), $Y\text{-Cold}$

表 1 冷萃与热萃咖啡挥发性物质的含量及 OAV 值

Table 1 Content and OAV of volatile compounds in cold brew and hot brew coffee

化合物类别	中文名称	含量(mg/kg)				阈值(mg/kg)	OAV值				香气描述 ^[16-21]
		X-Hot	X-Cold	Y-Hot	Y-Cold		X-Hot	X-Cold	Y-Hot	Y-Cold	
醛类	异丁醛	0.77	2.28	0.79	2.54	0.005	154	457	158	507	青香
	异戊醛	1.89	6.35	1.66	6.22	0.004	473	1588	414	1555	青香、脂香、果香
	2-甲基丁醛	2.79	12.28	2.51	12.57	0.002	1394	6138	1257	6284	可可、坚果香
	2-甲基-2-丁烯醛	0.81	0.84	0.70	0.85	0.5	2	2	1	2	青香、果香
	己醛	0.55	1.59	0.39	1.20	0.01	55	159	39	120	青香、脂香、果香
	苯甲醛	3.02	2.74	2.36	2.76	1.5	2	2	2	2	杏仁、甜香
	苯乙醛	2.46	3.07	1.70	1.94	0.004	615	768	425	485	青香、花香、果香
醛类合计	2,5-二甲基苯甲醛	14.55	4.99	6.71	7.98	0.2	73	25	34	40	坚果香
酮类	丁二酮	0.86	0.84	0.77	1.08	0.005	172	168	153	217	黄油、奶油、焦糖香
	2-丁酮	0.90	1.92	0.71	1.35	50					-
	2-戊酮	0.20	0.34	0.23	0.51	0.1	2	3	2	5	甜香、果香、木香
	2,3-戊二酮	1.95	2.81	1.75	2.93	0.005	390	562	351	587	黄油、奶油、焦糖香
	3-己酮	0.17	0.62	0.13	0.62	0.05	3	12	3	12	甜香、果香、酒香
	2-庚酮	0.23	0.81	0.06	0.46	0.5					甜香、果香、椰子香
	甲基环戊烯醇酮	0.74	1.27	0.71	1.04	-					甜香、果香、脂香
	1-乙酰氧基-2-丁酮	3.18	2.93	3.03	3.51	-					-
	2-壬酮	9.75	18.85	7.26	19.39	0.1	97	189	73	194	甜香、焦糖香
	2-丁基环戊酮	6.84	14.43	4.53	12.25	-					-
酮类合计		24.81	44.83	19.17	43.14						
酯类	乙酸甲酯	0.40	1.03	0.38	1.07	1.7					甜香、果香
	异戊酸甲酯	0.21	0.69	0.10	0.37	0.005	42	137	20	74	苹果/菠萝果香
	丁酸乙酯	0.49	0.99	0.38	0.92	0.01	49	99	38	92	菠萝果香、酒香
	丙烯酸丁酯	0.00	0.00	0.01	0.00	-					-
	丙酸乙酯	3.33	2.88	3.55	3.71	0.04	83	72	89	93	-
	壬酸乙酯	1.76	5.01	1.00	3.12	0.4	4	13	2	8	葡萄果香、玫瑰花香
酯类合计		6.19	10.59	5.42	9.19						

续表 1

化合物类别	中文名称	含量(mg/kg)				阈值 (mg/kg)	OAV值				香气描述 ^[16-21]
		X-Hot	X-Cold	Y-Hot	Y-Cold		X-Hot	X-Cold	Y-Hot	Y-Cold	
吡嗪类	吡嗪	0.63	0.67	0.77	0.96	75					生坚果香、青香
	2-甲基吡嗪	14.26	13.95	15.44	18.86	60					坚果香、烘烤香
	2,5-二甲基吡嗪	27.13	28.94	28.06	34.41	0.8	34	36	35	43	坚果、可可、脂香
	2-乙基吡嗪	9.27	10.55	9.44	12.67	5	2	2	2	3	坚果、烤香、木香
	2,3-二甲基吡嗪	3.75	3.40	3.85	4.06	1	4	3	4	4	焙烤香、奶油香
	2-乙基-3-甲基吡嗪	39.86	57.38	36.43	64.90	0.2	199	287	182	325	坚果、花生、玉米香
	2-甲基-6-乙基吡嗪	4.84	7.81	3.14	7.73	—					坚果、焙烤、甜香
	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	22.31	43.11	17.51	55.43	0.005	4461	8622	3501	11087	可可、烤坚果味
	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	1.58	7.69	0.74	8.45	0.00005	31531	153836	14863	168902	坚果香、烤土豆味
吡嗪类合计		123.63	173.51	115.38	207.47						
吡咯类	吡咯	1.39	1.11	0.27	0.39	30					焦香、烤香、甜香
	1-丁基吡咯	0.44	1.05	0.46	1.03	—					—
	2-甲醛吡咯	7.44	11.95	5.08	10.61	65					烤香、咖啡、霉味
	2-乙酰吡咯	14.28	20.31	12.45	21.19	100					坚果香、爆谷物香
	3-乙酰基-1-甲基吡咯	15.47	33.84	11.30	26.12	—					木质
吡咯类合计		53.22	86.10	42.14	77.65						
吡啶类	吡啶	20.30	30.54	20.36	33.60	2	10	15	10	17	酸味、腐烂味
	3-甲基吡啶	0.08	0.10	0.56	0.48	—					榛子香、土味
	3-乙基吡啶	1.29	2.64	1.71	3.60	—					烟草、皮革味
	2-乙酰吡啶	5.64	5.78	5.02	7.84	0.019	297	304	264	413	爆米花香、烟草香
吡啶类合计		27.31	39.05	27.65	45.53						
呋喃类	2-甲基呋喃	0.74	2.95	0.63	3.08	3.5					甜香、巧克力
	2,5-二甲基呋喃	0.08	0.33	0.06	0.33	100					烤肉味
	2-乙酰基呋喃	18.75	20.81	15.92	19.10	80					焦糖香、坚果、可可
	2-正丁基呋喃	3.27	3.97	2.90	3.60	0.005	654	793	580	720	甜香、酒香、果香
	2-丙酰呋喃	5.28	10.08	4.57	7.93	—					果香
	2-甲基-5-丙酰呋喃	5.89	8.93	3.88	9.70	—					榛子味
	5-甲基-2-糠基呋喃	2.86	2.25	4.12	1.96	—					—
	糠醛	43.60	49.79	31.13	37.14	0.282	155	177	110	132	甜香、烤面包、焦糖
	5-甲基-糠醛	100.34	105.12	82.13	115.64	6	17	18	14	19	香料、焦糖
	糠醇	96.72	95.02	94.41	105.90	5	19	19	19	21	甜香、烤面包、焦糖
	糠酸甲酯	1.34	2.19	0.83	2.54	—					甜香、果香、烟草
	乙酸糠酯	63.80	149.01	55.36	177.60	0.066	967	2258	839	2691	甜香、果香
	丙酸糠酯	6.16	23.92	5.29	22.69	—					甜香、果香、香料
	呋喃类合计		348.83	474.38	301.23	507.20					
酚类	苯酚	9.63	10.10	9.57	8.93	5.9	2	2	2	2	烟熏味、塑料、橡胶
	愈创木酚	17.19	17.65	14.64	14.19	0.003	5729	5882	4881	4729	烟熏味、木质
	2-乙酰间苯二酚	6.93	8.56	2.02	4.54	—					苦味
	4-乙基愈创木酚	24.91	16.53	20.34	14.44	0.02	1246	827	1017	722	烟熏味、香料味
	2,4-二叔丁基苯酚	1.29	1.05	1.64	1.40	—					酚味
	对乙基愈创木酚	28.71	19.18	20.05	14.23	0.005	5742	3836	4010	2846	烟熏味、香料、酚味
酚类合计		88.65	73.07	68.26	57.73						
其他	乙酸	1.34	0.97	1.10	1.41	54					酸味
	1-金刚醇	1.77	2.82	0.74	3.35	2					—
	芳樟醇	5.01	25.89	4.74	8.34	0.0038	1318	6813	1247	2194	柑橘香、花香、果香
	苯乙烯	0.29	0.47	0.57	0.36	0.05	6	9	11	7	甜香、花香
	柠檬烯	3.32	0.24	3.07	5.01	0.2	17	1	15	25	柑橘、柠檬、甜香
	3,4-二甲氧基苯乙烯	1.62	6.99	0.88	1.99	—					青香、果香、花香
	4-甲基噻唑	0.27	0.38	0.25	0.73	0.055	5	7	5	13	坚果、果蔬味
其他合计		13.62	37.77	11.35	21.21						

(507.20 mg/kg) > Y-Hot (301.23 mg/kg)。虽然呋喃在咖啡中含量丰富, 但由于呋喃的识别阈值较高, 对咖啡香气的贡献有限, 由表 1 的 OAV 值可知, 13 种呋喃类化合物中只有 5 种呋喃的 OAV > 1 (乙酸糠酯、2-正丁基呋喃、糠醛、糠醇和 5-甲基-糠醛)。冷萃中这几种物质的 OAV 值均高于热萃中, 其中差异最为显著的为乙酸糠酯, 冷萃中的 OAV 值约为热萃中的 2~3 倍, 乙酸糠酯的香气属性常被描述为甜香及果香^[17]。其次差异较为明显的为 2-正丁基呋喃和糠醛, 冷萃中的 OAV 值约为热萃中的 1.2 倍, 2-正丁基呋喃的香气属性常被描述为温和的甜香、酒香及果香, 糠醛则被描述为甜香和类似烤面包的焦糖香^[17]。糠醇和 5-甲基-糠醛的 OAV 值在冷萃和热萃中差异不显著。

吡嗪类化合物在 4 种咖啡萃取液中含量也较为丰富, 它主要由还原糖和氨基酸或蛋白质之间的美拉德反应形成^[18]。由表 1 可知, 在西达摩和云南这两种咖啡豆萃取中, 冷萃中的吡嗪类化合物总含量也均高于热萃中的含量。在西达摩咖啡萃取液中, 冷萃的总含量约是热萃的 1.4 倍: X-Cold (173.51 mg/kg) > X-Hot (123.63 mg/kg); 在云南咖啡萃取液中, 冷萃的总含量约是热萃的 2 倍: Y-Cold (207.47 mg/kg) > Y-Hot (115.38 mg/kg)。吡嗪的阈值较低, 在咖啡风味中起着至关重要的作用, 由表 1 的 OAV 值可知, 共有 6 种呋喃的 OAV > 1 (2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪和 2-乙基吡嗪)。其中差异最为显著的为 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪, 西达摩冷萃中的 OAV 值约为热萃中的 5 倍, 云南冷萃中的 OAV 值约为热萃中的 10 倍, 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪的气味属性常被描述为坚果香及烤土豆味^[19]。其次差异较为明显的为 3-乙基-2,5-甲基吡嗪, 冷萃中的 OAV 值约为热萃中的 2~3 倍, 3-乙基-2,5-甲基吡嗪的香气属性常被描述为可及烤坚果味^[19]。2-乙基-3-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪和 2-乙基吡嗪差异不显著。

醛酮类化合物虽然在 4 种咖啡萃取液中含量不高, 但因其阈值较低, 对咖啡的香气也起着比较重要的作用。从表 1 中可以看出, 冷萃中的醛类和酮类化合物总含量也均高于热萃中的含量。在测得的所有醛类化合物中 (2-甲基丁醛、异戊醛、异丁醛、己醛、苯乙醛、2,5-二甲基苯甲醛、苯甲醛、2-甲基-2-丁烯醛), 其 OAV 值均大于 1。其中, 2-甲基丁醛、异戊醛、异丁醛和己醛在冷萃和热萃中均存在差异, 且冷萃的 OAV 值大于热萃。2-甲基丁醛主要提供可可、坚果、谷物、麦芽香, 异戊醛、异丁醛和己醛主要提供青香、果香^[20]。共有 5 种酮类物质的 OAV > 1 (2,3-戊二酮、2-壬酮、丁二酮、3-己酮和 2-戊酮), 其中 2,3-戊二酮、2-壬酮和 3-己酮在冷萃和热萃中差异较为显著, 2,3-戊二酮和 2-壬酮提供黄油、奶油、

焦糖香气, 并带有烤坚果底香, 3-己酮带有甜香、果香及朗姆酒香^[21-22]。

在酯类化合物中, 冷萃中的总含量也高于热萃, 6 种酯类化合物中有 4 种的 OAV > 1 (异戊酸甲酯、丁酸乙酯、壬酸乙酯和丙酸乙酯)。其中, 异戊酸甲酯、丁酸乙酯和壬酸乙酯在冷萃和热萃中均存在差异, 且冷萃的 OAV 值大于热萃。异戊酸甲酯、丁酸乙酯和壬酸乙酯的气味属性常被描述为果香, 异戊酸甲酯和丁酸乙酯偏向苹果和菠萝样果香, 壬酸乙酯则偏向葡萄样果香, 且有一定的玫瑰香气^[23]。

吡啶和吡咯类化合物都与葫芦巴碱或者羟基氨基酸等前体物质有关^[24], 在总含量上, 冷萃的吡啶和吡咯类化合物也都高于热萃。在香气活性值方面, 2-乙酰吡啶、吡啶和 1-糠基吡咯的 OAV > 1, 吡啶类大多呈现谷物香、爆米花香及坚果香等, 1-糠基吡咯回呈现果蔬味和榛子味等^[25]。

酚类化合物咖啡烘焙末段干馏的产物, 如 4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚和愈创木酚是绿原酸在烘焙过程中降解产生的。咖啡冷萃和热萃中酚类化合物的变化趋势不同, 苯酚和愈创木酚的含量两者差异不显著, 冷萃中的 2-乙酰间苯二酚和含量高于热萃中的, 而 4-乙基愈创木酚、2,4-二叔丁基苯酚和对乙基愈创木酚的变化趋势为: 热萃 > 冷萃。苯酚、愈创木酚、4-乙基愈创木酚和对乙基愈创木酚的 OAV > 1, 这些物质会有一些香草、香料、木香及烟熏等风味属性^[26]。

除上述物质外, 芳樟醇在冷萃和热萃中的差异也比较显著, 其 OAV 值也远大于 1, 对咖啡的风味有较大的贡献度, 其风味属性常被描述为柑橘香和花香。因多数萜烯醇都具有香气活性高、阈值低的特点, 使它成为了大多数茶叶的关键呈香组分, 特别是芳樟醇类化合物^[27], 而其体现出的花果香在咖啡中也能带来令人愉悦的感受。由实验结果可知, 冷萃能保留更多的芳樟醇, 在萃取时可注意温度来提升咖啡的花果香。

一般情况下, 高温使饱和蒸汽压升高, 从而使挥发性化合物的损失增加^[28]。这可以用来解释冷萃咖啡中呋喃、吡嗪、醛酮、吡咯和吡啶等化合物的含量比热萃中高, 这与之前的研究是一致的^[8]。热萃和冷萃咖啡中酚类化合物的变化趋势不同, 可能是冲泡方式通过提取温度和时间对酚类化合物浓度产生不同程度的影响, 后续可进行深入研究。

2.1.2 冷萃与热萃咖啡挥发性风味物质的热图分析

将上述咖啡萃取液中 OAV 值 > 1 的重要挥发性物质绘制成热图见图 1。从热图聚类分析层面可以看出, 不同咖啡豆的热萃聚为一类, 冷萃聚为另一类, 说明冷热萃取对咖啡挥发性物质含量的影响显著。从图 1 中还可以看出, 绝大部分的挥发性化合物的含量变化趋势: 冷萃 > 热萃, 这主要是由于一般情况下高温使饱和蒸汽压升高, 化合物的挥发损失量增

加^[28],这与 Córdoba 等^[8]的研究是一致的。而咖啡冷萃和热萃中酚类化合物的变化趋势不同,可能还与萃取时间有关,造成了热萃中 4-乙基愈创木酚、2,4-二叔丁基苯酚和对乙基愈创木酚的含量高于冷萃中。

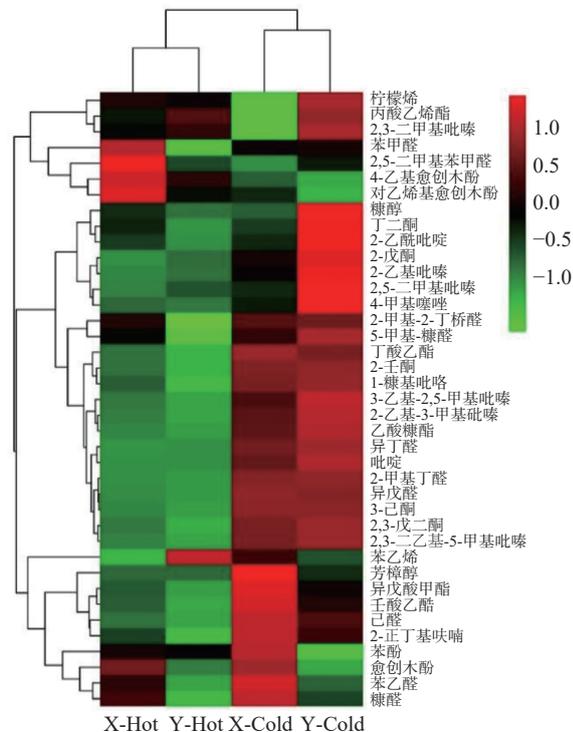


图1 不同咖啡萃取液重要挥发性物质热图

Fig.1 Heat maps of important volatile substances in different coffee extracts

2.2 特征香气感官评定

感官品评人员比较了冷萃与热萃后咖啡萃取液的香气特征差异,表 2 归纳了香气感官评定结果的平均得分,按照其得分可绘制图 2。

表 2 咖啡特征香气评定结果

Table 2 Evaluation results of coffee characteristic aroma

香气	X-Hot	X-Cold	Y-Hot	Y-Cold
青香	4.00±0.67 ^a	4.70±0.48 ^b	3.70±0.67 ^a	4.50±0.53 ^b
果香	3.20±0.42 ^a	3.70±0.48 ^b	3.10±0.32 ^a	3.40±0.52 ^a
坚果香	5.50±0.71 ^a	6.00±0.67 ^b	5.40±0.52 ^a	6.10±0.74 ^b
爆谷物香	7.00±0.47 ^a	7.20±0.63 ^a	7.00±0.47 ^a	7.30±0.48 ^a
熏烤香	7.60±0.52 ^b	7.20±0.42 ^a	7.30±0.48 ^{ab}	7.00±0.47 ^a
焦甜香	6.30±0.48 ^a	6.60±0.52 ^b	6.20±0.42 ^a	6.80±0.63 ^b

注:表中数据为3次重复的平均值±标准差,同一行同种咖啡豆间不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

结合表 2 和图 2,可以直观的看出,无论是西达摩咖啡豆还是云南咖啡豆,冷萃的青香、果香、坚果香得分都明显高于热萃,其中,最显著的是青香: X-Cold(4.70)>X-Hot(4.00),Y-Cold(4.50)>Y-Hot(3.70)。而热萃的熏烤香得分高于冷萃: X-Cold(7.20)<X-Hot(7.60),Y-Cold(7.00)<Y-Hot(7.30),这一结果与陈仲娜等^[19]对云南阿拉比卡冷萃与热萃的感官研究

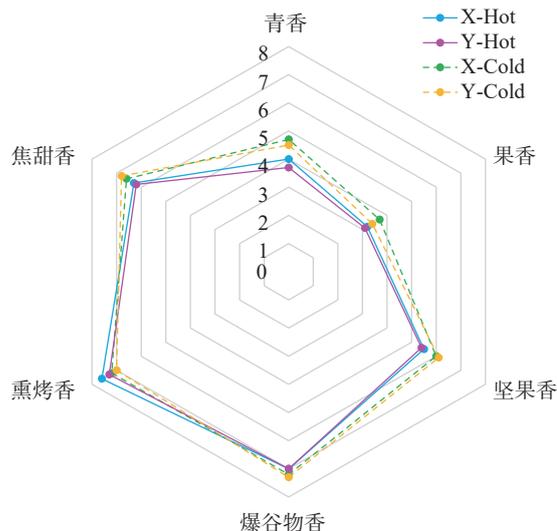


图 2 不同咖啡萃取液的香气雷达图

Fig.2 Aroma radar map of different coffee extracts

结果一致。在爆谷物香及焦甜香方面,冷萃的得分也略高于热萃。综上所述,咖啡豆冷萃在香气上呈现的是青香明显,坚果香浓郁,果香环绕,略带焦甜香,可能是由于其具有果香的乙酸糠酯及芳樟醇含量更高,具有烘烤坚果甜香的吡嗪类物质种类和含量更丰富;咖啡豆热萃在香气上呈现的是熏烤香浓郁,可能是由于其挥发性酚类物质的种类和含量更多。

2.3 香气感官评价与挥发性物质的相关性分析

冷萃和热萃的香气感官得分与 OAV 值>1 的挥发性风味物质通过利用 SIMCA14.0 分析软件进行偏最小二乘法分析(PLS),其分析图如图 3。由图 3 可知,图中包括 2 个变量,分别为挥发性物质和香气的感官特征,二者的距离越相近,表明其相关性越好,解释性越强^[29-30]。

挥发性物质与感官指标之间存在不同程度的正相关和负相关,说明多种挥发性物质构成香气的感知^[31]。其中,与熏烤香相关性较高的物质为对乙基愈创木酚和 4-乙基愈创木酚,张丰等^[26]对这两个物质的香气描述为香草、香料、木香及烟熏等,实验结果与其较为一致。果香和青香的位置较近,异戊酸甲酯、2-正丁基呋喃、壬酸乙酯、己醛和丁酸乙酯与其相关性较高,其中,异戊酸甲酯和丁酸乙酯偏向苹果和菠萝样果香,壬酸乙酯则偏向葡萄样果香^[23],2-正丁基呋喃的香气属性常被描述为温和的甜香、酒香及果香^[17],己醛常被描述成青香、果香等风味属性^[20],所以,异戊酸甲酯、2-正丁基呋喃、壬酸乙酯和丁酸乙酯对实际果香贡献率较高,己醛则对青香贡献率较大。与坚果香相关性最高的物质为 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪,常被描述为坚果香、榛子味及烤土豆味^[19],它也是前述冷萃热萃中差异最显著的物质。焦甜香、爆谷物香和坚果香位置接近,围绕在周围的大多为吡嗪、吡啶类物质,这可能与风味物质之间的相互影响有关。

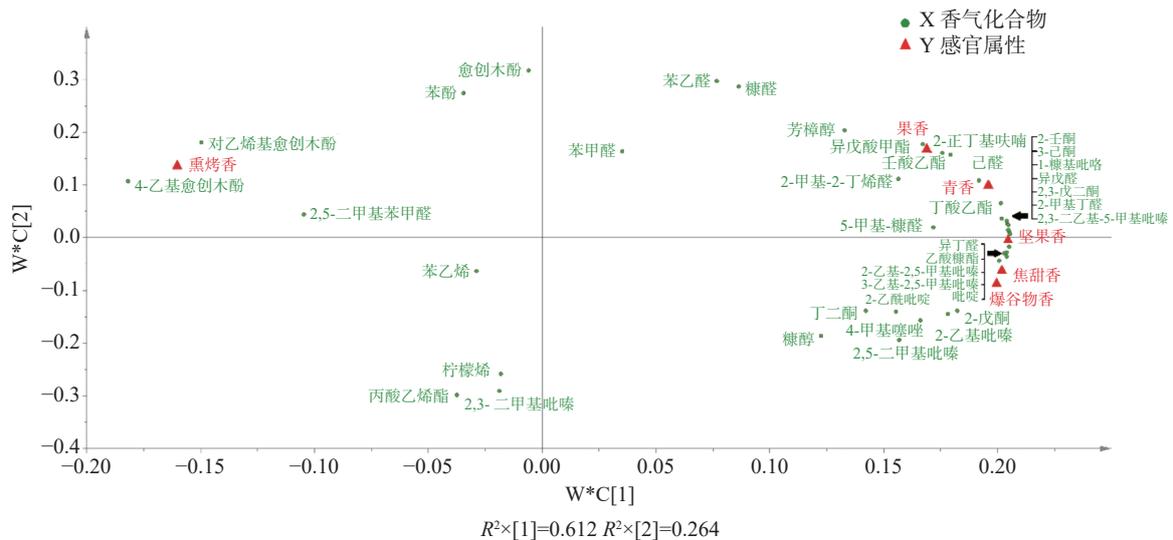


图 3 冷萃与热萃咖啡气味特征与挥发性风味物质的 PLS 分析图

Fig.3 PLS analysis diagram of odor characteristics and volatile flavor compounds of cold brew and hot brew coffee

3 结论

利用 SPME-GC-MS 结合多元统计分析方法从感官和香气物质方面分析了云南和西达摩咖啡豆经冷萃和热萃后萃取液的特征风味。共有 69 种挥发性成分在不同萃取液中被鉴定出, 其中有 39 种物质的 OAV 值 > 1, 冷萃中的呋喃类、吡嗪类、醛酮类及酯类等大部分物质含量高于热萃中, 热萃中含量高于冷萃的物质为 4-乙基愈创木酚、2,4-二叔丁基苯酚和对乙炔基愈创木酚。感官分析表明, 冷萃的青香、果香、坚果香得分高于热萃, 而热萃中的熏烤香得分更高。进一步利用 PLS 将感官结合香气物质分析发现, 对乙炔基愈创木酚和 4-乙基愈创木酚对熏烤香贡献较大, 己醛则对青香贡献率较大, 异戊酸甲酯、2-正丁基呋喃、壬酸乙酯和丁酸乙酯对果香贡献率较大, 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪对坚果香贡献率较大。本研究利用 SPME-GC-MS 结合多元统计方法初步探讨了不同香气成分与感官属性之间的潜在相关性, 为冷萃与热萃咖啡萃取液的研究开发、改进与应用提供了一定的理论依据, 而在相关感官风味与风味物质联系机制方面有待进一步研究, 也需增加 GC-O 进行深入检测分析。

参考文献

- [1] BUTT M S, SULTAN M T. Coffee and its consumption; Benefits and risks[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, 51(4): 363–373.
- [2] SUNARHARUM W B, WILLIAMS D J, SMYTH H E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective [J]. *Food Research International*, 2014, 62: 315–325.
- [3] CORDOBA N, FERNANDEZ-ALDUENDA M, MORENO F L, et al. Coffee extraction: A review of parameters and their influence on the physicochemical characteristics and flavour of coffee brews[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 96: 45–60.
- [4] MESTDAGH F, GLABASNIA A, GIULIANO P. The brew-extracting for excellence[J]. *The Craft and Science of Coffee*, 2017, 42: 355–380.

- [5] BERTRAND B, BOULANGER R, DUSSERT S, et al. Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(4): 2575–2583.
- [6] 苏雨馨. 冷萃咖啡品质影响因素分析与释放动力学的初探 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021. [SU Y X. Analysis of factors affecting the quality of cold brew coffee and preliminary study on its release kinetics [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2021.]
- [7] 朱晓红. 不同萃取温度哥伦比亚咖啡萃取液香气分析[J]. *饮料工业*, 2021, 24(2): 12–20. [ZHU X H. Analysis of Colombia coffee extracts' aromas at different extraction temperatures [J]. *Beverage Industry*, 2021, 24(2): 12–20.]
- [8] CORDOBA N, MORENO F L, OSORIO C, et al. Chemical and sensory evaluation of cold brew coffees using different roasting profiles and brewing methods[J]. *Food Research International*, 2021, 141(5): 110–141.
- [9] MCCAIN-KEEFER H R, MEALS STEPHANIE, DRAKE M A. The sensory properties and consumer acceptance of cold brew coffee[J]. *Journal of Sensory Studies*, 2020, 35(6): 1–13.
- [10] 杨习文, 陈茂深, 钟芳. 咖啡中关键香气化合物的萃取动力学分析[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(9): 20–29. [YANG X W, CHEN M S, ZHONG F. Extraction kinetics of key aroma compounds in coffee brews[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(9): 20–29.]
- [11] 董聪慧, 董文江, 程金焕, 等. 咖啡豆烘焙过程中油脂脂肪酸组成、挥发性风味及活性成分的演变规律[J]. *食品科学*, 2022, 43(24): 210–222. [DONG C H, DONG W J, CHENG J H, et al. Evolution of fatty acid composition, volatile flavors and bioactive ingredients of coffee oil during coffee bean roasting[J]. *Food Science*, 2022, 43(24): 210–222.]
- [12] 唐文潇, 肖瀛, 蒋天宁, 等. 烘焙度对冷萃咖啡理化指标与风味成分的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(24): 239–248. [TANG W X, XIAO Y, JIANG T N, et al. Effect of roasting degree on physicochemical indexes and flavor components of cold brew coffee[J]. *Food Science*, 2022, 43(24): 239–248.]
- [13] 赵钜阳, 李欣, 范婷婷. 利用分子感官科学技术鉴定咖啡风味物质[J]. *食品工业*, 2021, 42(12): 419–423. [ZHAO J Y, LI X, FAN T T. Insights into the flavor of coffee by molecular sensory sci-

- ence approaches[J]. *The Food Industry*, 2021, 42(12): 419-423.]
- [14] 智美丽, 徐学万, 吴立涛, 等. 不同地域烘焙咖啡豆风味性物质的检测与评价[J]. *农产品质量与安全*, 2021(3): 84-90. [ZHI M L, XU X W, WU L T, et al. Detection and evaluation of the flavor substances of roasted coffee beans in different regions[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2021(3): 84-90.]
- [15] HU W W, WANG G G, LIN S X, et al. Digital evaluation of aroma intensity and odor characteristics of tea with different types-based on OAV-Splitting method[J]. *Foods*, 2022, 11(15): 2204.
- [16] BRESSANELLO D, LIBERTO E, CORDERO 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.
- [17] 胡荣锁, 方乐天, 况沁蕊, 等. 云南临沧产区咖啡干香感官特征解析及杯品质量分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 180-187. [HU R S, FANG L T, KUANG Q R, et al. Sensory characteristics of dry aroma and cupping quality of coffee from Lincang, Yunnan [J]. *Food Science*, 2021, 42(20): 180-187.]
- [18] 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. [LÜ W J, LIU Y, YANG K Z, et al. Formation and characteristics of the main roasted coffee flavour compounds[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(3): 394-400.]
- [19] 陈仲娜, 谢妍纯, 谢欣妍. 云南阿拉比卡咖啡冷萃和热萃香气分析[J]. *饮料工业*, 2019, 22(3): 44-52. [CHEN Z N, XIE Y C, XIE X Y. Aroma analysis of Yunnan Arabica coffee cold extract and hot extract[J]. *Beverage Industry*, 2019, 22(3): 44-52.]
- [20] 陆羽霜, 杨震南, 施政廷. SPME-GC-MS 结合多元统计方法探究不同焙炒程度对咖啡萃取液香气的影响[J]. *饮料工业*, 2022, 25(4): 10-15. [LU Y S, YANG Z N, SHI Z T. SPME-GC-MS combined with multivariate statistical analysis to explore the effects of different roasting degrees on the aroma of coffee extracts [J]. *Beverage Industry*, 2022, 25(4): 10-15.]
- [21] 董文江, 胡荣锁, 宗迎, 等. 利用 HS-SPME/GC-MS 法对云南主产区生咖啡豆中挥发性成分萃取与分析研究[J]. *农学学报*, 2018, 8(9): 71-79. [DONG W J, HU R S, ZONG Y, et al. Application of HS-SPME/GC-MS in volatile components analysis of green coffee beans from major production areas in Yunnan province[J]. *Journal of Agriculture*, 2018, 8(9): 71-79.]
- [22] STEEN I, WAEHRENS S S, PETERSEN M A, et al. Influence of serving temperature on flavour perception and release of Bourbon Caturra coffee[J]. *Food Chemistry*, 2017, 219: 61-68.
- [23] GONZALEZ-RIOS O, SUAREZ-QUIROZ M L, BOULANGER R, et al. Impact of "ecological" post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I. Green coffee[J]. *Journal of Food Composition & Analysis*, 2007, 20(3-4): 289-296.
- [24] 吕文佳, 翟晓娜, 杨凯舟, 等. 不同烘焙强度对云南咖啡主要挥发香气成分的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2015, 33(3): 13-21. [LÜ W J, ZHAI X N, YANG K Z, et al. Effect of different roasting strength on main volatile aroma compounds in Yunnan coffee beans[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 33(3): 13-21.]
- [25] BOEKEL M. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(2): 230-233.
- [26] 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 F, DONG W J, WANG K L, 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.]
- [27] 刘文菁, 戴明, 许文琪, 等. 气相色谱-质谱法测定福建大田东方美人茶中芳樟醇类物质的含量[J]. *福建分析测试*, 2021, 30(6): 7-11, 17. [LIU W J, DAI M, XU W Q, et al. Determination of linalool compounds in Oriental beauty tea from Fujian Datian by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2021, 30(6): 7-11, 17.]
- [28] SÁNCHEZ L J A, WELLINGER M, GLOESS A N, et al. Extraction kinetics of coffee aroma compounds using a semi-automatic machine: On-line analysis by PTR-ToF-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 401: 22-30.
- [29] 王岩, 张哲, 张媛, 等. 市售酸奶感官与风味特征[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(9): 201-208. [WANG Y, ZHANG Z, ZHANG Y, et al. Sensory and flavor characteristics of commercial sour cream [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(9): 201-208.]
- [30] 雷文平, 周辉, 周杏荣, 等. SPME-GC-MS 结合组学技术分析发酵椰奶特征风味与风味物质相关性[J]. *食品与机械*, 2019, 35(2): 42-47. [LEI W P, ZHOU H, ZHOU X R, et al. Flavor components of fermented coconut milk using Omics technology combined with SPME-GC-MS[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(2): 42-47.]
- [31] TCHABO W, MA Y K, KWAW E, et al. Aroma profile and sensory characteristics of a sulfur dioxide-free mulberry (*Morus nigra*) wine subjected to non-thermal accelerating aging techniques [J]. *Food Chemistry*, 2017, 232: 89-97.